

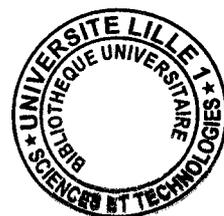
THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ



en

SPECTROCHIMIE

par

Frédéric POTENCIER

**ÉTUDE DU BRANCHEMENT
DANS DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES**

Thèse confidentielle, soutenue le 7 Juillet 1995, devant la COMMISSION D'EXAMEN :

Président : D. COUTURIER

Rapporteurs : E. GOETHALS
: C. DUPUY

Examineurs : B. RIGO
: B. CROENNE

Je dédie ce travail de thèse à mon épouse, Brigitte

à mes enfants

*Matthieu,
Samuel
et Timothée*

à mes Parents

et à mes amis

Avant-propos:

Ce mémoire de Thèse est l'aboutissement d'une collaboration entre la société internationale PERSTORP installée sur le site de Brebières (Pas-de-Calais) et Monsieur Daniel COUTURIER, Professeur de l'Université des Sciences et des Technologies de Lille et directeur du Laboratoire de Chimie Organique et Environnement.

Je tiens tout particulièrement à le remercier pour m'avoir permis de réaliser une Thèse au sein de son laboratoire. Sa grande compétence scientifique et les précieux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'associe à ces remerciements, le Président S.B.U. Phenolics (Strategic Business Unit), Monsieur Lennart JOHANSSON, qui m'a permis d'effectuer une Thèse dans le cadre de la société PERSTORP. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Bernard CROENNE, responsable Recherche et Développement, qui a eu l'amabilité d'accepter de faire partie de ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur Eric GOETHALS, et Monsieur le Professeur Claude DUPUY, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je désire adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Benoît RIGO, pour l'aide qu'il m'a apportée dans les expériences de chromatographie préparative et pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur Marc DELCROIX, ingénieur de la société PERSTORP, et qui a été pour moi un interlocuteur privilégié. Ses conseils avertis et ses multiples encouragements furent précieux dans le déroulement de ces travaux.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel de la société PERSTORP, qui m'a toujours réservé un accueil chaleureux, et tout particulièrement à Madame Geneviève POUSSART et Madame Suzanne WANDERSTAIN, pour la grande disponibilité dont elles ont fait preuve.

Enfin, je terminerai cet avant-propos en remerciant l'ensemble des personnes, qui m'ont aidé et encouragé à la réalisation de ce mémoire, et en particulier, Monsieur Stéphane BOUCHOT et Monsieur Xavier HOCCART.

- SOMMAIRES -

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	1
MÉTHODOLOGIE DE L'ÉTUDE	2
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES	5
I.1. HISTORIQUE :	6
I.2. GÉNÉRALITÉS SUR CES POLYMÈRES POLYFONCTIONNELS :	8
I.3. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE FORMOPHÉNOLIQUE :	8
I.3.1. Les matières premières :	8
I.3.1.1. Le formol :	8
I.3.1.2. Le phénol :	9
I.3.2. Mécanismes de formation en milieu acide et basique :	10
I.3.2.1. Milieu basique :	10
I.3.2.2. Milieu acide :	11
I.4. DOMAINES D'APPLICATION DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES :	12
II. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS DE NOVOLAQUES	13
II.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À UN NOYAU AROMATIQUE :	14
II.1.1. Présentation :	14
II.1.2. Résultats :	15
II.1.2.1. Synthèse des hydroxybenzaldéhydes :	15
II.1.2.2. Synthèse des monohydroxyméthylphénols :	17
II.2. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À DEUX NOYAUX AROMATIQUES :	18
II.2.1. Présentation :	18
II.2.2. Résultats :	20
II.2.2.1. Synthèse du bisphénol F :	20
II.2.2.2. Séparation des isomères du bisphénol F par "chromatographie flash" :	20
II.2.2.3. Séparation par cristallisation sélective des isomères du bisphénol F :	21
II.2.2.4. Purification par cristallisation des isomères du bisphénol F :	21
II.2.2.5. Bilan de la purification :	22
II.3. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À TROIS NOYAUX AROMATIQUES :	23
II.3.1. Présentation :	23
II.3.2. Identification dans un chromatogramme HPLC :	23
II.3.2.1. Principe :	23
II.3.2.2. Conditions opératoires :	24
II.3.2.3. Attribution des pics chromatographiques :	24
II.3.2.4. Bilan :	25

II.3.3. Obtention des produits purs par chromatographie préparative :	25
II.3.3.1. Principe	25
II.3.3.2. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir d'une résine ortho:	26
II.3.3.3. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir des synthèses dirigées :.....	28
II.3.3.4. Séparation des produits purs par chromatographie préparative :.....	29
II.3.3.5. Conclusion :.....	31
II.3.4. Vérification de l'ordre chromatographique :	31
II.4. CONCLUSION :.....	32
III. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS	33
III.1. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES	34
III.1.1. Introduction :	34
III.1.2. Attribution des principales bandes en RMN :	35
III.1.2.1. RMN du proton :	35
III.1.2.2. RMN du carbone 13 :	35
III.1.3. Exploitation des données RMN pour caractériser les résines :	36
III.1.3.1. Présentation :	36
III.1.3.2. Exploitation quantitative d'un spectre RMN du 1H :	37
III.1.3.3. Mesure quantitative en RMN du carbone 13 :	39
III.1.3.4. CONCLUSION :.....	51
III.2. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE : HPLC :	52
III.2.1. Introduction :	52
III.2.2. Séparation des résines formophénoliques par HPLC :.....	52
III.2.2.1. Données de la littérature :	52
III.2.2.2. Séparation et identification :	53
III.2.3. Quantification par la méthode de l'étalon interne :	54
III.2.3.1. Présentation :.....	54
III.2.3.2. Étalonnage interne dans le cadre de la loi de Beer-Lambert :.....	54
III.2.3.3. Corrélation entre substitution et coefficients de réponse relatifs :	55
III.2.4. Exploitation informatique des données chromatographiques :	57
III.2.4.1. Présentation :.....	57
III.2.4.2. Principe de "la masse équivalent phénol" :	57
III.2.4.3. Calcul de grandeurs caractéristiques du branchement des résines :	60
III.2.4.4. Application: Caractérisation de la structure de plusieurs résines modèles :	61
III.2.5. CONCLUSION :.....	63

IV. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE	64
IV.1. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR LES ACIDES SULFURIQUE ET OXALIQUE :	65
IV.1.1. Présentation :	65
IV.1.2. Mesure de réactivités :	66
IV.1.2.1. Réactivités des positions ortho et para phénoliques :	66
IV.1.2.2. Réactivité des méthylols ortho et para phénoliques :	69
IV.1.2.3. Conclusion :	71
IV.1.3. Branchement des résines synthétisées en milieu acide :	72
IV.1.3.1. Introduction :	72
IV.1.3.2. Calculs "a priori " des taux de précurseurs à un, deux, et trois noyaux aromatiques :	72
IV.1.3.3. Vérification expérimentale par la mesure des taux relatifs de précurseurs :	74
IV.1.3.4. Modèle de branchement dans les résines synthétisées en milieu acide :	77
IV.1.4. Conclusion :	79
IV.2. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR L'ACÉTATE DE ZINC :	80
IV.2.1. Introduction :	80
IV.2.2. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :	80
IV.2.2.1. Par action des monométhylolphénols sur le phénol :	80
IV.2.2.2. Discussion sur le mécanisme de réaction :	81
IV.2.2.3. Conclusion :	81
IV.2.3. Réactivité relative des ortho et para méthylols :	82
IV.2.3.1. Présentation:	82
IV.2.3.2. Réaction catalysée par l'acétate de zinc :	82
IV.2.4. Bilan :	83
IV.3. MESURE DE L'ORIENTATION STRUCTURALE DES DIFFÉRENTES CLASSES DE CATALYSEURS :	84
IV.3.1. Présentation :	84
IV.3.2. Discussion des résultats :	87
IV.3.2.1. Les acides minéraux :	87
IV.3.2.2. Les acides organiques :	87
IV.3.2.3. Acétates de métaux bivalents :	87
IV.3.3. Conclusion :	89
IV.4. CONCLUSION GLOBALE:	90

V. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE À RÉTICULATION RAPIDE	91
V.1. RÉACTIVITÉ DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES :	92
V.1.1. Introduction :	92
V.1.2. Processus de réticulation de la résine :	92
V.1.3. Quantification de la réactivité :	93
V.1.3.1. Présentation :	93
V.1.3.2. Méthodes de mesure de la réactivité :	93
V.2. TECHNIQUES UTILISÉES POUR ACCÉLÉRER LA RÉTICULATION :	95
V.2.1. Introduction :	95
V.2.2. Par la synthèse de résines ortho :	95
V.2.3. Autres méthodes utilisées :	97
V.3. ÉTUDE DES RÉSINES ORTHO :	99
V.3.1. Introduction :	99
V.3.2. Branchement dans les résines ortho :	99
V.3.2.1. Rappel bibliographique :	99
V.3.2.2. Suivi chromatographique de la synthèse d'une résine ortho :	101
V.3.2.3. Description analytique du branchement :	104
V.3.3. Influence des différents paramètres de synthèse :	105
V.3.3.1. Introduction :	105
V.3.3.2. Discussion sur l'influence des paramètres de synthèse :	105
V.4. SYNTHÈSE RAPIDE DE RÉSINE ORTHO :	109
V.4.1. Présentation :	109
V.4.2. Synthèse rapide de résine ortho :	109
V.5. CONCLUSION :	110
VI. PARTIE EXPÉRIMENTALE	113
VI.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS :	113
VI.1.1. Synthèse des précurseurs à un noyau aromatique :	113
VI.1.1.1. Synthèse de l'o- et du p-hydroxybenzaldéhyde :	113
VI.1.1.2. Synthèse de l'o- et du p-hydroxyméthylphénol :	114
VI.1.2. Obtention des précurseurs à deux noyaux aromatiques :	115
VI.1.2.1. Préparation du bisphénol F :	115
VI.1.2.2. Séparation du mélange d'isomères du bisphénol F:	116
VI.1.3. Synthèse des précurseurs à trois noyaux aromatiques :	118
VI.1.3.1. Identification dans un chromatogramme HPLC :	118
VI.1.3.2. Obtention des produits purs par chromatographie préparative :	118

VI.1.4. Caractéristiques spectrochimiques des précurseurs :	121
VI.1.4.1. Précurseurs à un noyau aromatique :	122
VI.1.4.2. Précurseurs à deux noyaux aromatiques :	124
VI.1.4.3. Précurseurs à trois noyaux aromatiques :	125
VI.1.4.4. Précurseur à quatre noyaux aromatiques :	128
VI.2. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS	130
VI.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire des résines formophénoliques :	130
VI.2.1.1. Appareillage :	130
VI.2.1.2. Mesure du rapport molaire et de la longueur moyenne de chaîne par RMN du proton:	130
VI.2.1.3. Analyse quantitative en RMN du carbone 13 :	130
VI.2.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance : HPLC :	134
VI.2.2.1. Appareillage :	134
VI.2.2.2. Conditions d'analyse :	134
VI.2.2.3. Identification des précurseurs :	134
VI.2.2.4. Détermination des coefficients de réponse relatifs :	135
VI.3. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE	137
VI.3.1. Systèmes catalysés par les acides sulfurique et oxalique	137
VI.3.1.1. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :	137
VI.3.1.2. Réactivité des méthylols ortho et para phénoliques :	137
VI.3.1.3. Vérification expérimentale du modèle :	138
VI.3.2. Systèmes catalysés par l'acétate de zinc :	139
VI.3.2.1. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :	139
VI.3.2.2. Réactivité relative des ortho et para méthylols :	139
VI.3.3. Mesure de l'orientation structurale de différents catalyseurs:	139
VI.3.3.1. Mode opératoire :	139
VI.3.3.2. Traitement des résultats :	139
VI.4. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE A RÉTICULATION RAPIDE :	140
VI.4.1. Techniques de contrôles sur site industriel :	140
VI.4.1.1. Le point de goutte :	140
VI.4.1.2. Le taux de phénol résiduel :	140
VI.4.1.3. Analyse GPC :	141
VI.4.1.4. La longueur de coulée :	141
VI.4.1.5. Temps de cuisson :	141
VI.4.1.6. Temps de gel :	141
VI.4.2. Synthèse des résines modèles :	142
VI.4.2.1. Nature des réactifs :	142
VI.4.2.2. Synthèse des résines en milieu acide :	143
VI.4.2.3. Synthèse des résines ortho :	144
ANNEXES	145
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

SOMMAIRE DES FIGURES

N° Figure	description	page
1	Procédé de purification par cristallisation des isomères du bisphénol F	21
2	Nouveau procédé de purification par cristallisation des isomères du bisphénol F	22
3	Réactions de R1 à R6 entre les isomères du bisphénol F et les monométhylphénols	23
4	Bilan chromatographique des réactions R1 à R6	24
5	Identification des composés (4) et (7) par mélange des milieux réactionnels	25
6	Simulation d'un chromatogramme d'éluion des espèces trinuéaires	25-26
7	Chromatogramme HPLC d'une résine ortho	26
8	Fractionnement sur colonne de silice du mélange d'isomères à trois noyaux aromatiques	28
9	Chromatogramme obtenu par analyse HPLC d'un mélange (pp'DPM+pHMP) après réaction avec comme catalyseur l'acide sulfurique	29
10	Influence de l'acide acétique dans la chromatographie préparative de la fraction 8-17	29-30
11	Chromatographie préparative de la fraction 8-17	30
12	Chromatographie analytique de la fraction 8-17	30
13	Attribution des pics chromatographiques avec les précurseurs, obtenus par chromatographie préparative	31
14	Attribution des déplacements chimiques en RMN du carbone 13 avec l'aide des précurseurs	35
15	Séquence "gated inverse"	41
16	Mesure de T1 par inversion-récupération pour le poppTPM et l'ooooTPM et influence du chrome Acac	44
17	Spectres RMN du carbone 13 normalisés de l'ooooTPM obtenus lors de la mesure de T1 par inversion-récupération avec et sans chrome Acac	45
18	Spectres de l'ooooTPM enregistrés en RMN du carbone 13 quantitatif et en présence de chrome Acac	47

N° Figure	description	page
19	Spectres de l'oopTPM enregistrés en RMN du carbone 13 quantitatif et en présence de chrome Acac	48
20	Comparaison des spectres UV du pp'DPM, de l'op'DPM, et de l'ooooTPM	53
21	Réactivités relatives des positions ortho et para du noyau phénolique déterminées à partir des constantes de vitesse	65
22	Bilan des réactions des monométhylolphénols sur le phénol avec l'acide sulfurique comme catalyseur	66
23	Bilan des réactions des monométhylolphénols sur le phénol avec l'acide sulfurique comme catalyseur	68
24	Chromatogrammes HPLC des quatre prélèvements analysés successivement, du milieu réactionnel R2 : pHMP +op'DPM	68-69
25	Chromatogrammes HPLC des quatre prélèvements analysés successivement, du milieu réactionnel R5 : oHMP +op'DPM	68-69
26	Chromatogrammes HPLC des trois premiers prélèvements analysés successivement, du milieu réactionnel R6 : oHMP +oo'DPM	68-69
27	Cinétique de disparition de l'oHMP et du pHMP avec le phénol en présence d'acide malonique	69
28	Branchement en milieu acide fort : formation des molécules à deux noyaux aromatiques	73
29	Branchement en milieu acide fort : formation des molécules à trois noyaux aromatiques	74
30	Bilan du calcul "a priori"	74
31	Analyse HPLC d'échantillons prélevés pendant la synthèse d'une résine en présence d'acide oxalique	75
32	Bilan des réactions des monométhylolphénols sur le phénol avec l'acétate de zinc comme catalyseur	80
33	Cinétique de disparition de l'oHMP et du pHMP avec le phénol en présence d'acétate de zinc	82
34	pH du milieu réactionnel (formol + phénol) en présence de ces catalyseurs	84
35	Classement par famille des métaux les plus ortho directeurs, et prise en compte de la cinétique de réaction (D. A. FRASER et Col.)	85
36	Influence des acides minéraux dans la réaction du phénol avec l'oHMP	87
37	Influence des acides organiques dans la réaction du phénol avec l'oHMP	87
38	Influence des acétates de métaux bivalents dans la réaction du phénol avec l'oHMP	88
39	Mécanisme général de décomposition de l'hexaméthylènetétramine en présence de la Novolaque	92

N° Figure	description	page
40	Bilan de la réticulation des Novolaques avec l'hexaméthylènetétramine	92-93
41	Synthèse d'une résine ortho : Profil d'évolution des taux de phénol, d'oHMP et chromatogramme d'un milieu réactionnel après 100 min de réaction	101
42	Synthèse d'une résine ortho : Profil d'évolution des taux d'isomères du bisphénol F et chromatogramme d'une résine finie	102
43	Chromatogrammes HPLC d'une résine ortho avant et après distillation	103
44	Relation entre réactivité et masse moléculaire moyenne	105
45	Comparaison des deux résines ortho, l'une obtenue par distillation en continue, et l'autre par palier de condensation	109
46	Procédé de purification par cristallisation des deux isomères du bisphénol F : op'DPM et oo'DPM	117
47	Processus de fragmentation proposés pour l'o- et le pHMP	122
48	Processus de fragmentation proposés pour les isomères du bisphénol F	124
49	Attribution des bandes en RMN du carbone 13 des molécules à deux noyaux aromatiques	125
50	Analyse par spectrométrie de masse des précurseurs à trois et quatre noyaux aromatiques	126
51	Attribution des bandes en RMN du carbone 13 pour les molécules à trois noyaux aromatiques	126- 127
52	Attribution des bandes en RMN du carbone 13 pour les molécules à trois noyaux aromatiques	126- 127
53	Attribution des bandes en RMN du carbone 13 d'une molécule à quatre noyaux aromatiques	129
54	Mesure de T1 par inversion-récupération pour le poppTPM	131

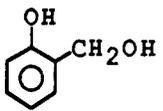
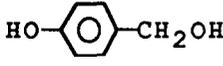
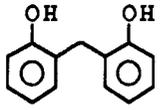
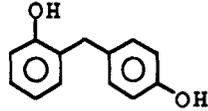
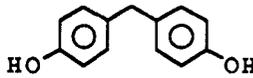
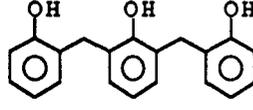
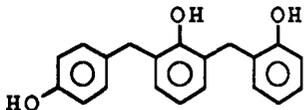
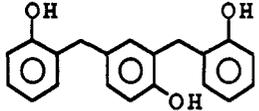
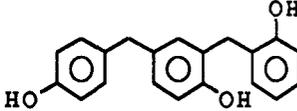
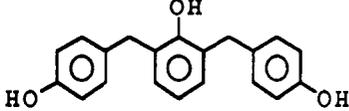
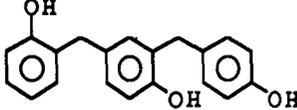
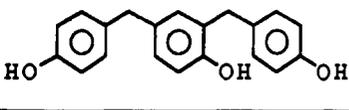
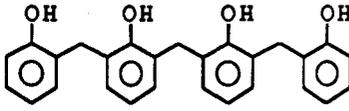
SOMMAIRE DES TABLEAUX

N° Tableau	description	page
1	Pureté de chaque isomère du bisphénol F, purifié sur silice	20
2	Pureté des isomères purifiés et rendement de la cristallisation	21
3	Conditions opératoires des réactions monométhylolphénol + bisphénol F	24
4	Evolution du taux de macromolécules (>à 3 noyaux) au sein d'une résine ortho en fonction du rapport molaire	27
5	Pureté déterminée par HPLC des précurseurs séparés en chromatographie préparative	31
6	Déplacements chimiques en RMN du proton dans les résines formophénoliques	35
7	Longueur moyenne de chaîne et rapport molaire mesurés par RMN du proton avec les précurseurs à trois noyaux aromatiques	38
8	Paramètres des analyses quantitatives en RMN du carbone 13 dans la littérature	39
9	Influence du temps d'attente, du nombre d'accumulation, du facteur de correction exponentiel, en RMN du carbone 13 quantitatif	47
10	Mesure en RMN du carbone 13 quantitatif appliquée à la molécule étalon ooopTPM	48
11	Mesure rapide en RMN quantitative du carbone 13, appliquée à la molécule modèle ooooTPM	48
12	Critère de réactivité et taux de ponts méthylènes calculés à partir des spectres enregistrés en RMN du carbone 13 quantitative.	50
13	Coefficients de réponse relatifs à l'étalon interne mesurés pour les précurseurs à 1 et 2 noyaux aromatiques	55
14	Coefficients de réponse extrapolés (K'), puis mesurés (K), pour les précurseurs à trois noyaux aromatiques	56
15	Méthode de calcul de la masse équivalent phénol	58
16	Approche du branchement de la résine avec les précurseurs par analyse HPLC et corrélation avec d'autres techniques	61
17	Corrélation de nos résultats avec ceux de S. R. FINN, J. W. JAMES et H. G. PEER	67
18	Bilan massique en isomère du bisphénol F, obtenu par distillation d'une résine à bas rapport molaire	73

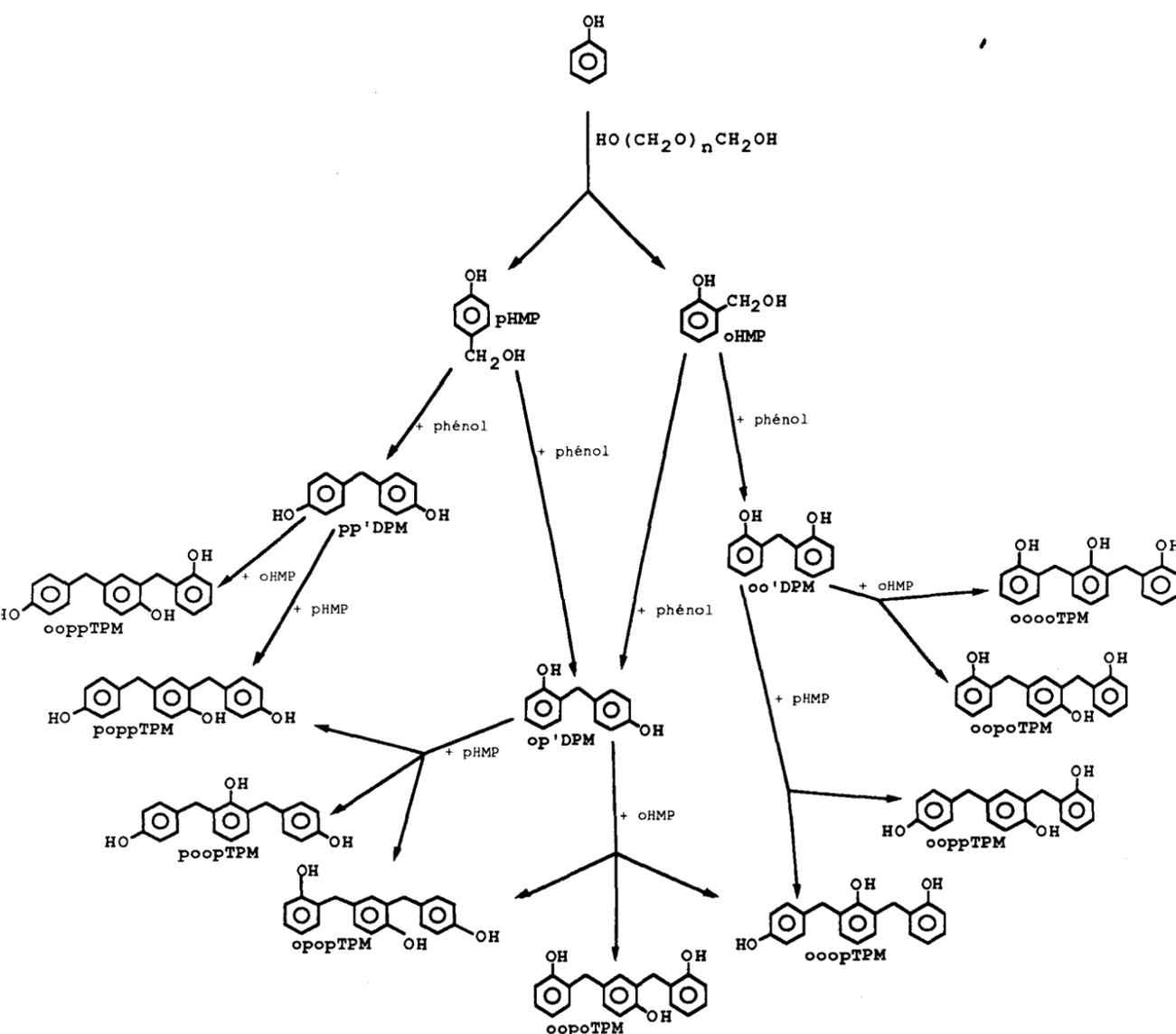
N° Tableau	description	page
19	Évolution des taux relatifs en isomère du bisphénol F dans les premiers stades de la synthèse	75
20	Évolution des taux relatifs moyens en isomères à trois noyaux aromatiques dans les premiers stades de la synthèse	76
21	Mesure par RMN de la longueur moyenne de chaîne et du taux de sites libres para pour deux résines modèles	78
22	Résultats obtenus dans la réaction de compétition de l'o- et du pHMP avec le phénol, en présence de différents catalyseurs	82
23	Composition en précurseurs à un et deux noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie	101
24	Composition en précurseurs à trois noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie	102
25	Composition en molécules de taille supérieure à trois noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie	102
26	Évolution des taux de précurseurs à trois noyaux aromatiques de la résine ortho en fonction du rapport molaire	103
27	Approche du branchement par analyse HPLC et RMN de deux résines synthétisées en présence d'acide sulfurique et d'acétate de zinc	104
28	Bilan de la distillation des isomères du bisphénol F	116
29	Conditions opératoires des réactions monométhylolphénol + bisphénol F	118
30	Distillation sous vide d'une résine ortho	119
31	Caractéristiques physiques des précurseurs méthylolés	122
32	Analyse en spectrométrie de masse des précurseurs méthylolés	122
33	Attribution des bandes en RMN du proton de l'o- et du pHMP	123
34	Attribution des bandes en RMN du carbone 13 de l'o- et du pHMP	123
35	Caractéristiques physiques des isomères du bisphénol F	124
36	Analyse en spectrométrie de masse des isomères du bisphénol F	124
37	Déplacements chimiques des protons méthylènes dans les isomères du bisphénol F	125
38	Caractéristiques physiques des précurseurs à trois noyaux aromatiques	125
39	Déplacements chimiques des protons méthylènes dans les isomères à trois noyaux aromatiques	127

N° Tableau	description	page
40	Caractéristiques physiques du précurseur à quatre noyaux aromatiques	128
41	Analyse en spectrométrie de masse du précurseur à quatre noyaux aromatiques	128
42	Déplacements chimiques des protons méthylènes dans le précurseur à quatre noyaux aromatiques	129
43	Paramètres d'enregistrement et de traitement en RMN du proton	130
44	Paramètres d'analyse en RMN du carbone 13 quantitatif	131
45	Bornes d'intégration pour le spectre RMN du carbone 13 de l'ooooTPM	132
46	Bornes d'intégration pour le spectre RMN du carbone 13 de l'ooopTPM	133
47	Paramètres d'enregistrement de la FID pour une mesure rapide en RMN du carbone 13 quantitatif	133
48	Conditions chromatographiques en phase gaz pour l'analyse du phénol résiduel	140
49	Conditions d'analyse en chromatographie par perméation de gel	141
50	Caractéristiques de trois formes commerciales du formol	142

Abréviations et formules des précurseurs

CATEGORIE	PRODUIT		Formule développée
	Nom	Abréviation	
dérivés méthylés	2-hydroxyméthylphénol	oHMP	
	4-hydroxyméthylphénol	pHMP	
Précurseurs à deux noyaux aromatiques	2,2'-dihydroxydiphénylméthane	oo'DPM	
	2,4'-dihydroxydiphénylméthane	op'DPM	
	4,4'-dihydroxydiphénylméthane	pp'DPM	
Précurseurs à trois noyaux aromatiques	2,6-bis-(2-hydroxybenzyl)phénol	ooooTPM	
	2-(2-hydroxybenzyl)-6-(4-hydroxybenzyl)phénol	ooopTPM	
	2,4-bis-(2-hydroxybenzyl)phénol	oopoTPM	
	2-(2-hydroxybenzyl)-4-(4-hydroxybenzyl)phénol	ooppTPM	
	2,6-bis-(4-hydroxybenzyl)phénol	poopTPM	
	2-(4-hydroxybenzyl)-4-(2-hydroxybenzyl)phénol	opopTPM	
	2-(4-hydroxybenzyl)-4-(4-hydroxybenzyl)phénol	poppTPM	
Précurseur à quatre noyaux aromatiques	2,2'-dihydroxy-3,3'-bis-(2-hydroxybenzyl)diphénylméthane	oooooTétraPM	

**Les précurseurs à 1, 2 et 3 noyaux aromatiques
dans le schéma réactionnel des novolaques :**



Autres abréviations

Acac	Acétyl Acétonate (chrome Acac)
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CPG	Chromatographie Phase Gaz
Cr	Critère de réactivité
DMSO	diméthylsulfoxyde
DSC	analyse calorimétrique différentielle
E	Étalon Interne
FID	Free Induction Decay
GPC	chromatographie par perméation de gel
HMTA	hexaméthylènetétramine
HPLC	chromatographie liquide à haute pression
IR	Infra-Rouge
min	minutes
mm	millimètre
Mn	masse moléculaire moyenne en masse
Mw	masse moléculaire moyenne en poids
NOE	Nuclear Overhauser Effect
R_f	Rapport frontal
R_m	Rapport Molaire
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	seconde
THF	tétrahydrofuranne

- INTRODUCTION -

INTRODUCTION

Les résines formophénoliques ont vu débiter leurs exploitations industrielles au début du siècle avec L. H. BAEKELAND (1909), qui déposa le brevet de fabrication d'un matériau thermodurcissable qu'il nomma : la Bakélite.

A notre époque ces résines sont encore couramment utilisées. Elles sont mélangées à un agent de réticulation par broyage, et forment une poudre à mouler. Après une période de cuisson entre 150 et 180°C, un matériau mécaniquement très résistant est obtenu. Cependant, le temps de durcissement reste long, de une à trois minutes. Il est lié à la faible réactivité de la résine, et constitue un handicap important à la production de pièces moulées. Face à ce constat, un besoin réel de résine plus réactive existe.

Actuellement la mesure de cette réactivité est uniquement empirique et ne permet pas de dissocier les paramètres qui la régissent. En d'autres termes, il n'existe pas de lien établi entre la réactivité et la structure moléculaire de la résine formophénolique.

Notre démarche va consister à mieux comprendre l'enchaînement moléculaire des noyaux phénoliques au sein du prépolymère, avec l'aide des techniques RMN et HPLC. Puis, nous allons tenter d'expliquer la faible réactivité de certaines résines en s'appuyant sur la structure chimique de ces polycondensats. En finalité, des améliorations des procédés industriels seront proposées.

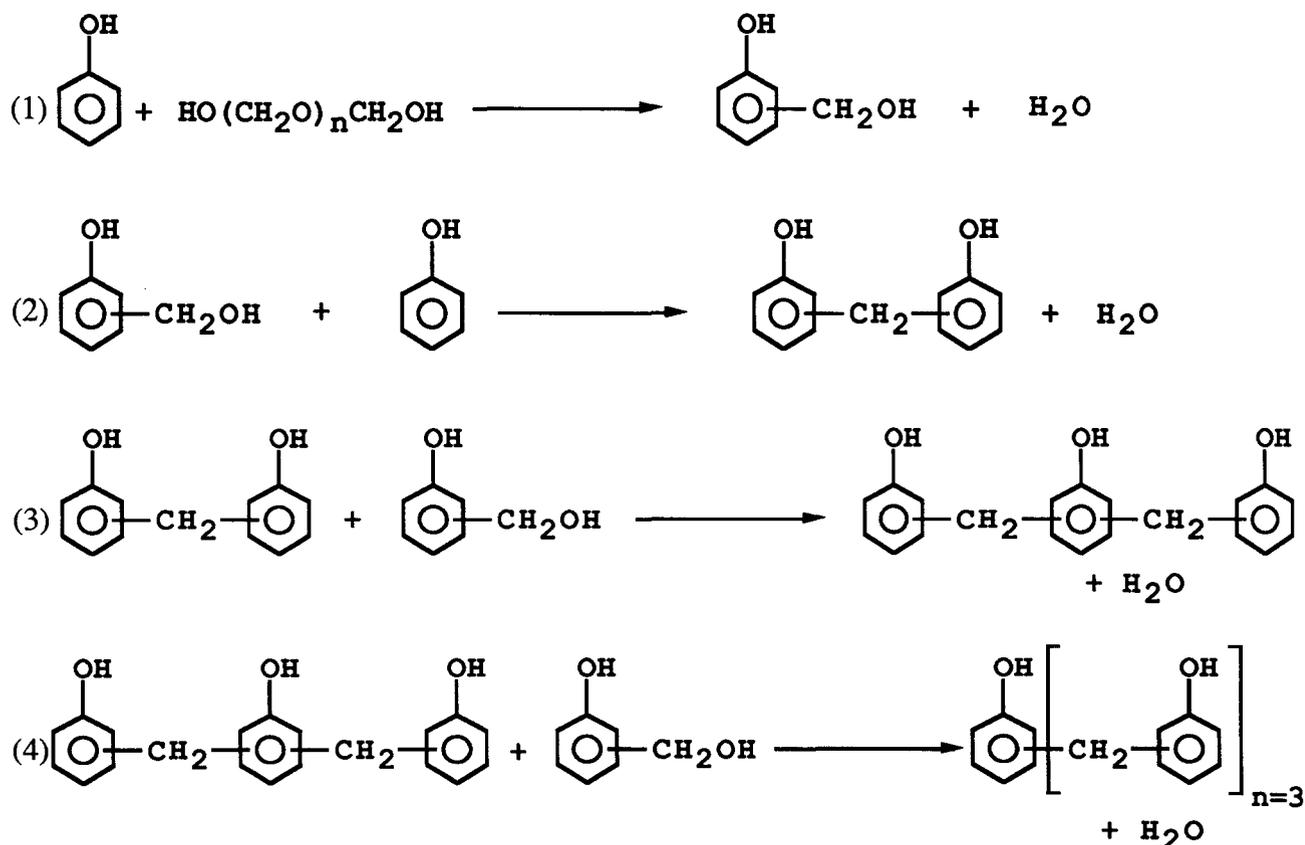
Méthodologie de l'étude :

La complexité des résines formophénoliques a été montrée par N. J. L. MEGSON et Col¹. qui ont théoriquement dénombré 4400 isomères non branchés et 8500 isomères pour un système réticulé, lorsque la molécule moyenne possède 9 chaînons. Cette multitude d'oligomères est à l'origine des nombreuses difficultés rencontrées pour élucider la structure de ces résines. Pourtant, il est indispensable d'établir des corrélations entre propriétés physiques et structure. Dans ce contexte, la compréhension du branchement des résines formophénoliques est essentielle.

On appelle "branchement", l'arrangement moléculaire des noyaux phénoliques séparés par des ponts méthylènes. Il est lié à la manière, dont le phénol va réagir avec les molécules de formol, par ces trois sites actifs (deux ortho et un para). Cette réaction dépend de la réactivité relative de chacune des positions.

Il est actuellement admis que la synthèse d'une résine formophénolique en milieu acide fort suit ce schéma réactionnel² (Schéma 1).

Schéma 1 :



Deux classes de réactions parfaitement distinctes décrivent ce schéma réactionnel :

- des réactions d'additions du formol sur le phénol (1), qui forment les monométhylolphénols,
- et des réactions de condensation entre les méthylols et d'autres noyaux phénoliques (2), (3), (4), qui forment les oligomères de la résine.

Dans ce Schéma, plusieurs molécules simples sont représentées :

- l'o- et le p-hydroxyméthylphénol (oHMP et pHMP), l'oHMP est plus communément appelé saligénine,
- l'ortho-ortho', l'ortho-para', le para-para' dihydroxydiphénylméthane, notées respectivement dans la littérature oo'DPM, op'DPM, pp'DPM. Ils sont aussi nommés isomères du bisphénol F.
- Pour les molécules à trois noyaux aromatiques, les bis-(hydroxybenzyl)phénol, sept oligomères sont dénombrés et notés dans la littérature de la façon suivante : poppTPM, ooppTPM, poopTPM, opopTPM, oopoTPM, ooopTPM, ooooTPM (TPM : triphénylméthane). Ils sont différenciés par leur mode de substitution sur les noyaux aromatiques (Annexe 1).

Nous appellerons toutes ces molécules des précurseurs de Novolaques. La réactivité de ces produits de base influence fortement le branchement de la résine. Nous nous proposons de mieux comprendre les réactions qui les mettent en jeu.

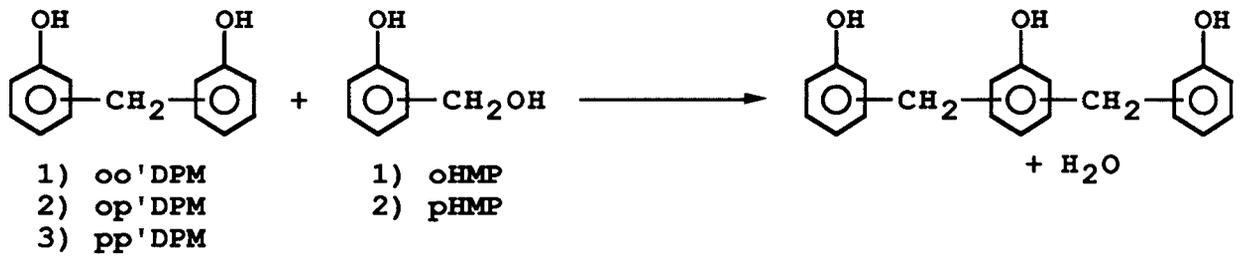
A l'aide de la réaction modèle décrite par le Schéma 2, dans un système catalysé par l'acide sulfurique, les réactivités relatives des sites ortho et para phénoliques sont mesurées :

Schéma 2 :



Il convient de vérifier, que ces réactivités préalablement établies peuvent être généralisées à tous les oligomères de la résine avec l'aide de cette autre réaction modèle (Schéma 3) :

Schéma 3 :



Ces données sont ensuite exploitées pour établir un chemin réactionnel et déterminer la structure probable d'une résine formophénolique synthétisée en présence d'acide fort. Ces résultats sont comparés aux valeurs expérimentales afin d'éprouver la validité de la démarche. Une meilleure compréhension du branchement contribue à expliquer la faible réactivité de certaine résine.

Ces réactions modèles sont ensuite employées pour mieux distinguer l'impact réel d'un catalyseur sur le branchement d'une résine formophénolique. Toute cette démarche va finalement aboutir à un nouveau procédé de synthèse de résine ortho.

Cinq parties présentent les résultats obtenus pendant cette étude :

La première partie comprend des généralités sur les résines formophénoliques. Dans la deuxième, nous développons des méthodes de synthèse pour tous les précurseurs nécessaires à nos travaux.

Dans une troisième partie, l'obtention des différents précurseurs va permettre une exploitation analytique poussée pour mieux caractériser les résines formophénoliques par les techniques RMN et HPLC.

La quatrième partie montre, comment une meilleure compréhension du branchement et des mécanismes de réaction aboutissent à des conclusions importantes quant à la réactivité des différentes résines formophénoliques.

Finalement, dans la dernière partie, un nouveau procédé de synthèse de résine réactive est proposé.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

I.1. HISTORIQUE

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR CES POLYMÈRES POLYFONCTIONNELS

I.3. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE FORMOPHÉNOLIQUE

I.3.1. Les matières premières

I.3.2. Mécanismes de formation en milieu acide et basique

I.4. DOMAINES D'APPLICATION DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

Les résines formophénoliques encore appelées phénoplastes, sont des matières thermodurcissables obtenues par réaction entre le formol et un dérivé phénolique. Le phénol est le plus couramment utilisé. Dans des quantités moindre, la résorcine, les crésols, les xylénols, et des phénols substitués par un groupe alkyl, sont aussi employés.

I.1. HISTORIQUE :

Ces réactions sont connues depuis fort longtemps. Dès 1872, A. BAEYER³ décrit des produits qui proviennent de l'action d'aldéhydes avec le phénol, mais ces substances diarylméthane n'eurent seulement qu'un intérêt théorique.

Lorsque les solutions de formol ont été produites à des prix plus abordables, davantage de recherches furent entreprises. W. KLEEBERG⁴, en 1891, fit réagir du formol sur du phénol en présence d'acide chlorhydrique. L'échauffement est instantané ; il se forme une masse pâteuse qui devient dure et irrégulière, infusible, insoluble et résistante à presque tous les agents chimiques. Il venait de synthétiser une résine totalement réticulée.

En 1899, SMITH⁵ essaie de modérer la réaction en employant un solvant, l'alcool méthylique ou amylique. pour diminuer la vitesse de la réaction, il emploie à la place du formol, de l'acétaldéhyde ou des polymères du formol. Après réaction, le solvant est éliminé. En opérant de cette façon on obtient en bloc ou en feuille une masse durcie qui peut être sciée, coupée ou polie. C'est la première fabrication industrielle de résine phénol-aldéhyde.

En 1902, L. BLUMER⁶, fait bouillir un mélange de formol, de phénol et d'acide tartrique et obtient une matière résineuse fusible et soluble dans l'alcool. Il présenta cette substance comme un produit de remplacement de la gomme-laque.

En 1905 H. STORY⁷ réalise la synthèse avec un très net excès de crésol et un reflux de 8 à 10 heures sans agent de condensation. Après distillation, le mélange visqueux est coulé dans des moules, puis refroidi. Le durcissement est provoqué par séchage lent à 100°C et fournit un produit infusible et insoluble.

DE LAIRE⁸ dépose un brevet de fabrication de résines solubles et fusibles en 1905, par condensation du formol avec des phénols en présence d'un acide. Il présente un autre procédé en milieu basique par mélange de ces réactifs en quantités équimolaires. L'originalité du procédé est la résinification au moyen d'un acide des produits de la réaction, les polyméthylolphénols^{9,10}.

Jusqu'à cette époque, l'ensemble des procédés proposés conduisent à des matériaux de propriétés mécaniques médiocres, chargés de multiples substances dont le rôle est de mieux maîtriser la condensation. Ces multiples inconvénients ont restreint l'exploitation industrielle de ces procédés.

Par une meilleure compréhension, de l'action des catalyseurs acides et basiques, et de l'influence du rapport molaire formol/phénol, dès 1907, L. H. BAEKELAND¹¹ est capable de maîtriser la réaction jusqu'à son stade ultime. Il peut alors élaborer des poudres à mouler, pour la catégorie des résines la plus répandue, fabriquées à partir de phénol et de formol, et qu'il nomme Bakélite.

Il admet que le passage des constituants, phénol et aldéhyde, à l'objet moulé, insoluble et infusible, se fait en trois stades :

- le stade A, dans lequel le polymère est un liquide ou un solide déshydraté, qui est fusible et soluble dans un solvant organique.
- Puis, le stade B, dans lequel la résine est un solide (résitol), insoluble mais qui gonfle dans les solvants, infusible mais qui se ramollit par chauffage.
- Et enfin, le stade C, dans lequel le produit est totalement insoluble et infusible (résite).

La préparation des produits A et B et leur transformation en C pour des usages techniques constitue le procédé de L. H. BAEKELAND.

Très tôt, la société " General Bakelite Compagny" fondée en 1910 par L. H. BAEKELAND trouve un marché pour ces composés moulés dans les secteurs en pleine expansion de l'industrie automobile et électrique.

Ce succès va susciter de nombreuses recherches pour modifier son procédé afin d'abaisser le prix de revient et de l'adapter à de nouvelles applications. C'est ainsi que de nombreux adjuvants furent préconisés : gélatine, caséine, protéines végétales, matières amylacées, huile de ricin, etc...

Le prix relativement faible des matières premières, ainsi que les qualités physiques des résines multiplièrent les emplois. Les utilisateurs de la Bakélite créèrent différentes possibilités de moulage par le choix de charges appropriées : farine de bois, amiante, poudre d'ardoise, etc..., ou utilisèrent des supports comme des toiles, du papier ou du carton.

Depuis, un grand nombre de sociétés ont exploité le procédé de L. H. BAEKELAND : BORDEN, REICHHOLD, ASHLAND, AVEBENE, HULLS, NORSOLOR, HOESCH, BASF, CECA, SIR, ... Et notamment la société PERSTORP.

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR CES POLYMÈRES POLYFONCTIONNELS :

Les deux monomères principaux utilisés dans la synthèse de ces résines sont le formol et le phénol. Leur fonctionnalité réactionnelle est respectivement de 2 et 3, ce qui peut conduire à des polymères relativement ramifiés. Un mélange stœchiométrique de ces deux réactifs ne réagit pas notablement. L'ajout d'un catalyseur provoque une réaction exothermique qui dépend du pH et du rapport molaire formol/phénol (R_m).

En milieu basique, à des rapports molaires entre 1 et 3, formol et phénol réagissent pour former les Résols, constitués de ponts méthylènes ($-CH_2-$) entre les noyaux aromatiques, de groupements alcools ($-CH_2OH$) mais aussi de ponts étheroxydes ($-CH_2-O-CH_2-$). Sous l'action de la chaleur, la polycondensation s'amorce et aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel : le Résol est réticulé.

En milieu acide, à des rapports molaires supérieurs à un, la réaction est incontrôlable. Si le R_m est inférieur à 0,8, formol et phénol forment les Novolaques. Elles sont constituées uniquement de ponts méthylènes, mais l'état final thermodurci ne peut être atteint uniquement par l'action de la chaleur. Il est nécessaire d'utiliser un agent de réticulation comportant des groupes ($-CH_2-$). Le plus utilisé est l'hexaméthylènetétramine (HMTA).

I.3. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE FORMOPHÉNOLIQUE :

I.3.1. Les matières premières :

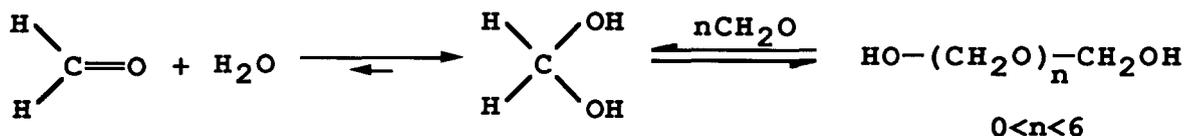
I.3.1.1. Le formol :

Le formol est un gaz incolore qui polymérise rapidement en présence d'impuretés. Pour cette raison, il existe sous plusieurs formes commerciales :

- le formol en solution aqueuse à 37 ou à 51%,
- le trioxanne, trimère cyclique sous forme d'un solide,
- le paraforme, composé solide, est un polyoxyméthylène glycol dont le degré de polymérisation varie de $n = 8$ à 30.

En solution aqueuse, le formol est sous forme d'hydrates et d'oligomères de polyoxyméthylène, en équilibre permanent (Schéma 4).

Schéma 4 :



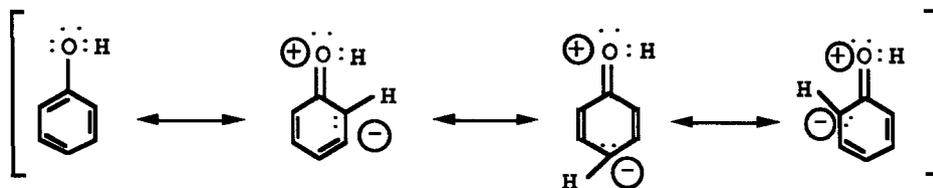
L'identification et les caractéristiques de ce réactif sont définies par la fiche toxicologique n°7 de l'INRS (Annexe 2.a).

I.3.1.2. Le phénol :

Le phénol est un solide blanc à température ambiante. Liquide à partir de 40°C, il est plus facile à mettre en oeuvre. Contrairement aux autres composés hydroxylés, le phénol est caractérisé par une forte acidité (pKa=10).

L'écriture des formes mésomères ci-dessous, montre que le phénol possède deux positions ortho et une position para susceptibles de réagir. Les deux positions méta réagiront seulement sous de sévères conditions ; mais habituellement, elles n'interviennent pas dans la synthèse des résines formophénoliques.

Ces caractéristiques, accompagnées des précautions de mise en oeuvre, sont décrites par la fiche toxicologique n°15 de l'INRS (Annexe 2.b).



I.3.2. Mécanismes de formation en milieu acide et basique :

I.3.2.1. Milieu basique :

En milieu basique, le mécanisme de formation des résols peut être décrit de la façon suivante¹² : l'ion phénate est formé par l'action du phénol sur un catalyseur basique ($\text{Me}^+ \text{OH}^-$) qui peut avoir la forme, d'un hydroxyde de sodium, de magnésium, de calcium, de baryum (Schéma 5). Ces bases sont aussi des dérivés azotés, comme l'ammoniac, l'HMTA ou les amines tertiaires. L'ion phénate réagit alors avec un intermédiaire réactionnel qui est en équilibre avec la forme d'hydratée du formol (Schéma 6). La poursuite de cette réaction mène à des polyméthylolphénols qui se condensent entre eux et forment les résols (Schéma 7).

Schéma 5 :

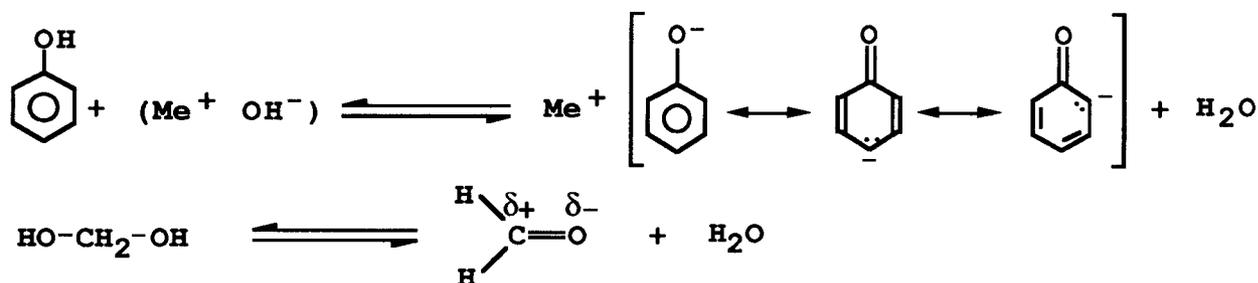


Schéma 6 :

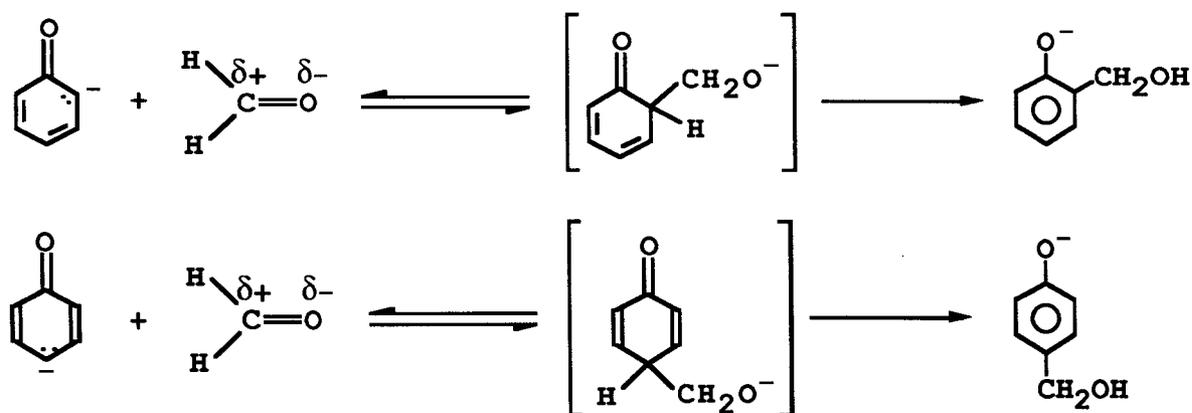
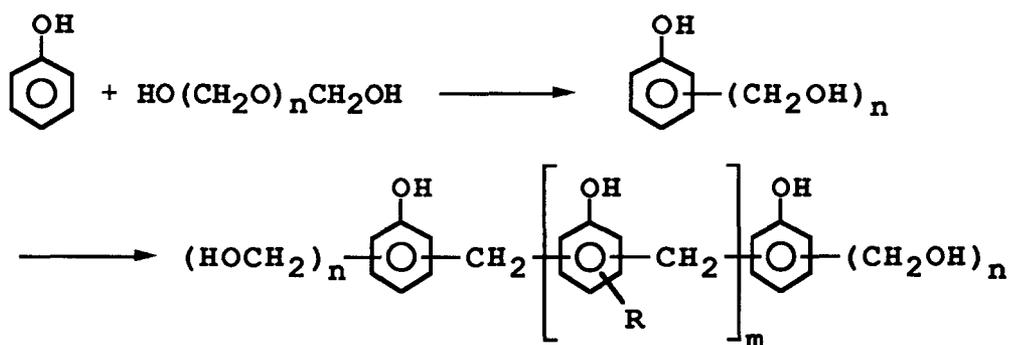


Schéma 7 :

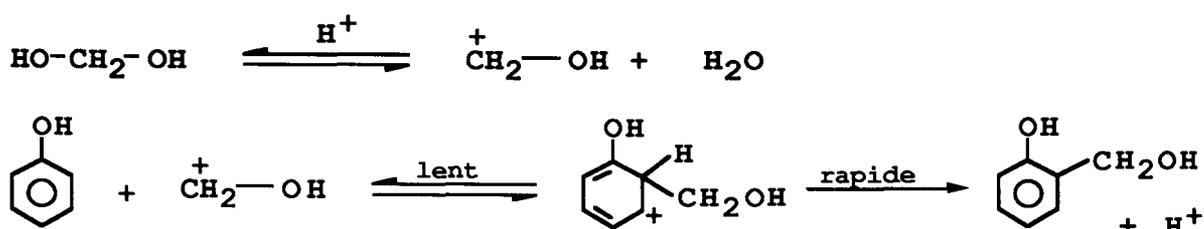


R peut être : un pont méthylène relié à une chaîne phénolique, un méthylol, ou être inexistant.

I.3.2.2. Milieu acide :

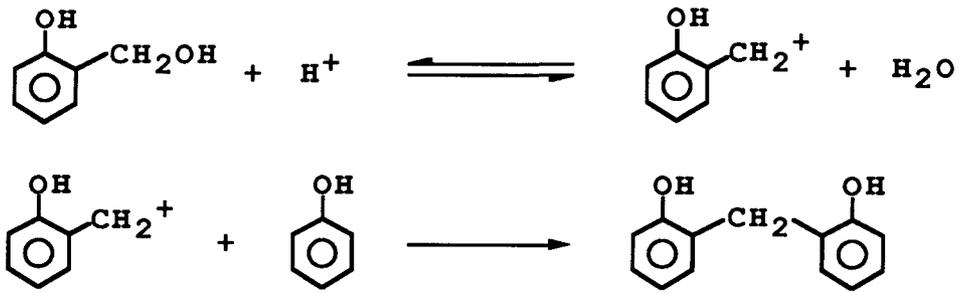
En milieu acide, le formol réagit sur le phénol et forme deux dérivés monométhylolés ortho ou para substitués. Le Schéma 8 présente le mécanisme¹³ de formation de l'un d'eux, l'oHMP. Dans une première étape, il y a formation d'un ion carbénium hydroxyméthylène, suivie de l'addition de cette entité sur une molécule de phénol.

Schéma 8 :



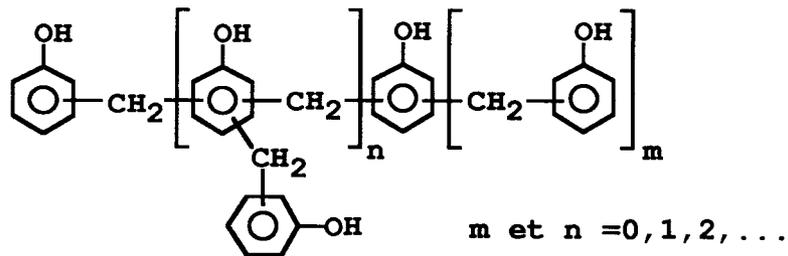
Sous l'action du catalyseur acide, le dérivé méthylolé forme un ion carbénium benzylique qui réagit rapidement avec un autre noyau phénolique et forme un dérivé dihydroxydiphénylméthane (Schéma 9). Le dérivé méthylolé en milieu acide ne peut pas être isolé, contrairement au milieu alcalin.

Schéma 9 :



La multiplication de cette réaction forme les oligomères de la Novolac dont la structure peut être résumée par le Schéma 10 ci-dessous.

Schéma 10 :



I.4. DOMAINES D'APPLICATION DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES :

Les résines formophénoliques existent sous plusieurs formes commerciales, sous forme liquide en milieu aqueux ou en solution dans des solvants organiques, sous formes d'écaillés ou de poudres qui peuvent être mélangées à des charges. Elles sont utilisées comme liants thermodurcissables dans de nombreux secteurs industriels.

Dans le domaine de l'automobile, elles sont très employées, comme additifs dans les pneus et autres caoutchoucs, comme liants dans les feutres, les plaquettes de frein, et les isolateurs de batterie.

Elles sont utilisées pour la fabrication des contre-plaqués et des panneaux isorels, mais aussi dans la fabrication des composites de friction tels que les meules et papiers abrasifs.

Par ailleurs, leur résistance thermique permet de les utiliser comme liants de sable pour réaliser des moules de fonderie. Les résines formophénoliques traitées à hautes températures fournissent du graphite. Cette propriété en a fait un liant pour des matériaux réfractaires, moins toxique que les brais et plus facile à mettre en oeuvre.

II. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS DE NOVOAQUES

II.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À UN NOYAU AROMATIQUE

II.1.1. Présentation

II.1.2. Résultats

II.2. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À DEUX NOYAUX AROMATIQUES

II.2.1. Présentation

II.2.2. Résultats

II.3. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À TROIS NOYAUX AROMATIQUES

II.3.1. Présentation

II.3.2. Identification dans un chromatogramme HPLC

II.3.3. Obtention des produits purs par chromatographie préparative

II.3.4. Vérification de l'ordre chromatographique

II.4. CONCLUSION

II. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS DE NOVOLAQUES

De nombreux réactifs et produits de réaction interviennent dans les réactions modèles précédemment décrites. Dans la plupart des cas, ce sont des précurseurs. Il faut donc les synthétiser pour permettre l'identification et la quantification par analyse chromatographique. De cette manière, il sera possible de suivre l'évolution des milieux réactionnels.

Dans ce contexte, les molécules à un et à deux noyaux aromatiques sont facilement préparées à partir de produits commerciaux. Les molécules à trois noyaux aromatiques sont tout d'abord identifiées dans un chromatogramme HPLC. Par la suite, afin de s'assurer de la validité des résultats proposés, ces précurseurs sont séparés en chromatographie préparative.

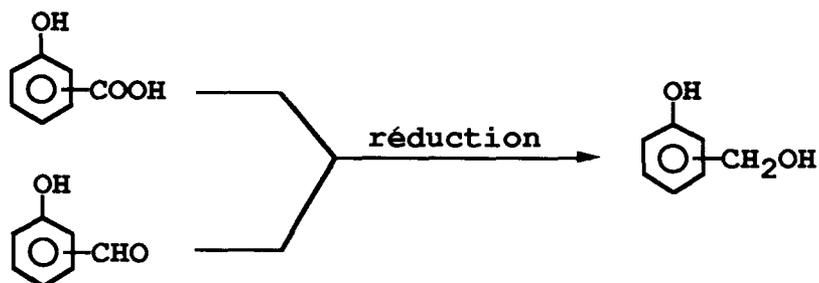
II.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À UN NOYAU AROMATIQUE :

II.1.1. Présentation :

L'o- et le p-hydroxyméthylphénol (o- et pHMP) sont à la base des réactions de polycondensation lors de la fabrication des Novolaques. Leur synthèse par condensation directe du formol avec le phénol en présence d'acétate de zinc¹⁴ conduit à des sous-produits dont la séparation est fastidieuse. En présence d'acide borique, le formol et le phénol forme la saligénine avec un rendement de 65%, mais cette méthode ne permet pas de préparer le p-hydroxyméthylphénol^{15,16}.

Des voies indirectes sont envisageables pour synthétiser l'o- et le pHMP. Elles passent par la réduction d'une fonction acide carboxylique ou aldéhyde, en ortho ou en para de l'hydroxyle phénolique (Schéma 11).

Schéma 11 :



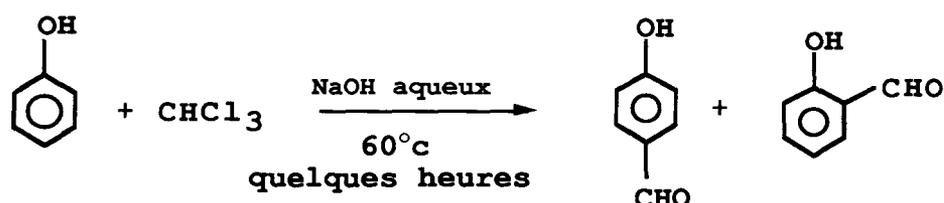
L'acide salicylique est par exemple réduit dans le THF, à l'aide de borane¹⁷, ou par NaBH₄ en présence d'iode¹⁸. Il est aussi réduit par AlLiH₄^{19,20}. Cependant T. SEVERIN²¹ et Col. ont démontré que dans les mêmes conditions expérimentales, il existe une réaction parasite qui transforme l'acide salicylique en toluène.

E. K. DUMESNIL²² décrit la réduction de l'o- et du p-hydroxybenzaldéhyde par l'hydrogène en présence de nickel de Raney et en milieu alcoolique. M. BRINK²³ réalise la réduction de la fonction aldéhyde par NaBH₄ en milieu aqueux, après les avoir mis sous la forme de phénates. De cette manière, il prépare aisément l'o- et le pHMP.

La plupart des procédés de réduction de la fonction acide carboxylique sont sensibles à l'humidité, ou utilisent des réactifs qui restent difficiles à éliminer (l'iode). C'est la raison pour laquelle, la réduction d'aldéhydes par hydrogénation a été pour nous une des voies privilégiées pour accéder à ces dérivés méthylolés.

Ces deux aldéhydes ont été préparés simultanément par la réaction de K. RIEMER et F. TIEMANN²⁴, par action du chloroforme sur le phénol en présence de soude (Schéma 12). Les améliorations apportées à ce procédé par G. DENIS²⁵ augmentent le rendement de façon significative.

Schéma 12 :



II.1.2. Résultats :

II.1.2.1. Synthèse des hydroxybenzaldéhydes :

Le procédé de G. DENIS consiste à mélanger pendant trois heures, le phénol, deux équivalents de soude, une très petite quantité d'eau et un large excès de chloroforme. Au bout de la première heure puis de la deuxième heure, 1,5 équivalent de soude sont à nouveau ajoutés. Après passage en milieu acide, un entraînement à la vapeur sépare l'o-hydroxybenzaldéhyde du p-hydroxybenzaldéhyde qui reste dans le bouilleur. Après la filtration à chaud de son contenu pour éliminer les goudrons, le filtrat est extrait à l'éther, séché et évaporé pour obtenir un solide, qui est recristallisé. Il s'agit du p-hydroxybenzaldéhyde.

Plusieurs obstacles ont été rencontrés dans l'utilisation de ce procédé.

Tout d'abord, il utilise dans sa synthèse de la soude en poudre, forme sous laquelle elle n'est pas commercialisée et dont il ne décrit pas la méthode de préparation. Cette dernière est connue pour être fortement hygroscopique, il n'est donc pas possible de la mettre en poudre par des procédés conventionnels. La solution a été pour nous de broyer de la soude en perle dans le tétrachlorure de carbone et d'évaporer ensuite ce solvant.

Ensuite, pendant cette synthèse, comme pour le procédé de K. RIEMER et F. TIEMANN, la présence de plusieurs sous-produits conduit à la formation de goudrons. Pour en diminuer la quantité, le phénol est préalablement dissout dans le chloroforme, et additionné au cours de la synthèse. Ces impuretés organiques, insolubles en milieu aqueux contrairement aux phénates, sont totalement éliminées avant le passage en milieu acide du milieu réactionnel.

Finalement, l'isolement et la purification des produits de la réaction se sont avérés assez délicats. En effet, dans le cas de l'o-hydroxybenzaldéhyde, la purification par distillation fournit un produit qui contient encore beaucoup de phénol. Dans le cadre de la préparation de l'oHMP, ce phénol n'a finalement pas été gênant puisque après hydrogénation sur nickel de Raney, il est éliminé par la recristallisation. Il faut donc s'attendre à des rendements un peu plus faibles en oHMP dans la réaction d'hydrogénation.

Par contre, il n'a pas été possible d'isoler le p-hydroxybenzaldéhyde par recristallisation dans l'eau, comme le décrit la littérature²⁶. Il a fallu trouver un nouveau solvant de recristallisation, le toluène, qui a permis d'isoler le p-hydroxybenzaldéhyde.

Afin d'augmenter le taux de conversion du phénol, la soude est additionnée sur 3 heures en 15 fractions égales, ce qui dynamise la réaction. En effet, dans le milieu réactionnel, le pouvoir basique de la soude semble inhibé.

Les différentes modifications amenées au mode opératoire aboutissent dans le meilleur des cas à 41% d'o-hydroxybenzaldéhyde et 9% de p-hydroxybenzaldéhyde. G. DENIS annonce respectivement pour cette synthèse des rendements de 61% et de 14%. Il faut cependant signaler que son procédé fait l'objet d'un brevet²⁷.

II.1.2.2. Synthèse des monohydroxyméthylphénols :

II.1.2.2.1. Présentation :

Les monohydroxyméthylphénols se polycondensent facilement si leur pureté est insuffisante. Afin de mieux les stabiliser et pour ne pas interférer sur l'évolution des réactions modèles, les procédés de synthèse seront exempts d'acide fort.

II.1.2.2.2. Réduction de l'o-hydroxybenzaldéhyde :

L'o-hydroxybenzaldéhyde est facilement réduit par l'hydrogène sur nickel de Raney, en milieu alcoolique, à pression atmosphérique et à température ambiante. Le rendement en dérivé méthylolé est de 72% après recristallisation. Sa pureté est proche de 100% .

II.1.2.2.3. Réduction du p-hydroxybenzaldéhyde :

En milieu alcoolique, l'o-hydroxybenzaldéhyde est facilement réduit par l'hydrogène en présence de nickel de Raney. Par contre, la réduction du dérivé para dans les mêmes conditions n'aboutit pas au pHMP, contrairement à la description de E. K. DUMESNIL²⁸. Des essais de réduction à l'autoclave, sous une pression de quinze atmosphères, à une température de 60°C, n'ont pas donné de meilleurs résultats. Cette procédure est pourtant décrite dans un brevet²⁹.

Le borohydrure de sodium est un réducteur très doux, utilisé en milieu alcoolique ou aqueux. Dans le méthanol, l'aldéhyde para phénolique n'est absolument pas réduit. En milieu aqueux, ce dernier est solubilisé sous forme de phénate par une quantité stoéchiométrique de soude. Lors de la neutralisation avec l'acide acétique, un excès de 20% de l'agent hydrogénant provoque, par relargage, la précipitation du dérivé méthylolé. Il ne reste alors qu'à filtrer et à laver. Le rendement est de 95% avec une pureté proche de 100% en dérivé méthylolé.

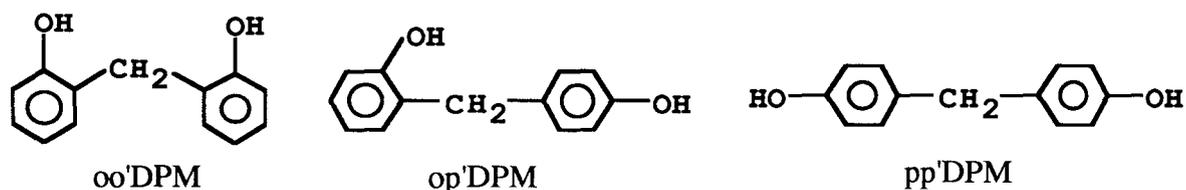
Dans les mêmes conditions, l'oHMP ne précipite pas. Un relargage au chlorure de sodium entraîne la précipitation d'un solide blanc qui n'est pas l'oHMP. Une analyse par spectrométrie de masse F.A.B. montre qu'il s'agit d'un sel de sodium, mais dont la structure n'a pu être déterminée.

II.2. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À DEUX NOYAUX AROMATIQUES :

II.2.1. Présentation :

Dans la réaction du formol sur le phénol en milieu acide, trois précurseurs à deux noyaux aromatiques sont formés :

Schéma 13 :

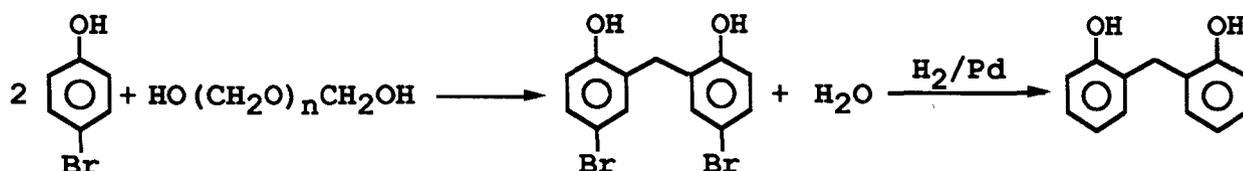


Les isomères pp'- et op'DPM ont été identifiés les premiers, respectivement en 1920 par VOORHAUT et en 1923 par TRAUBENBERG³⁰. L'oo'DPM fût plus difficile à isoler à cause de sa faible proportion dans les résines catalysées aux acides forts.

En 1949, H. L. BENDER et A. G. FARNHAM³¹ montrent qu'il est possible de le préparer avec des hauts rendements, par action du formol sur le phénol en présence d'oxyde de zinc, lorsque le pH du milieu réactionnel se situe entre 4 et 7. N. J. L. MEGSON³² précise qu'un excès de phénol est nécessaire pour empêcher la formation de macromolécules. Une extension de ce procédé à la synthèse de résine ortho donnera lieu à un brevet³³.

La principale autre voie de synthèse de ces composés polyaromatiques est le passage par des dérivés halogénés^{34,35}. Par exemple, l'oo'DPM est préparé par déchloration^{36,37} ou débromation³⁸ du produit de la réaction d'un dérivé phénolique para halogéné avec le formol (Schéma 14).

Schéma 14 :



S. R. FINN et J. W. G. MUSTY³⁹ ont montré que le pH du milieu réactionnel constitué de formol, de phénol et d'un catalyseur, influence la proportion relative de chaque isomère du bisphénol F.

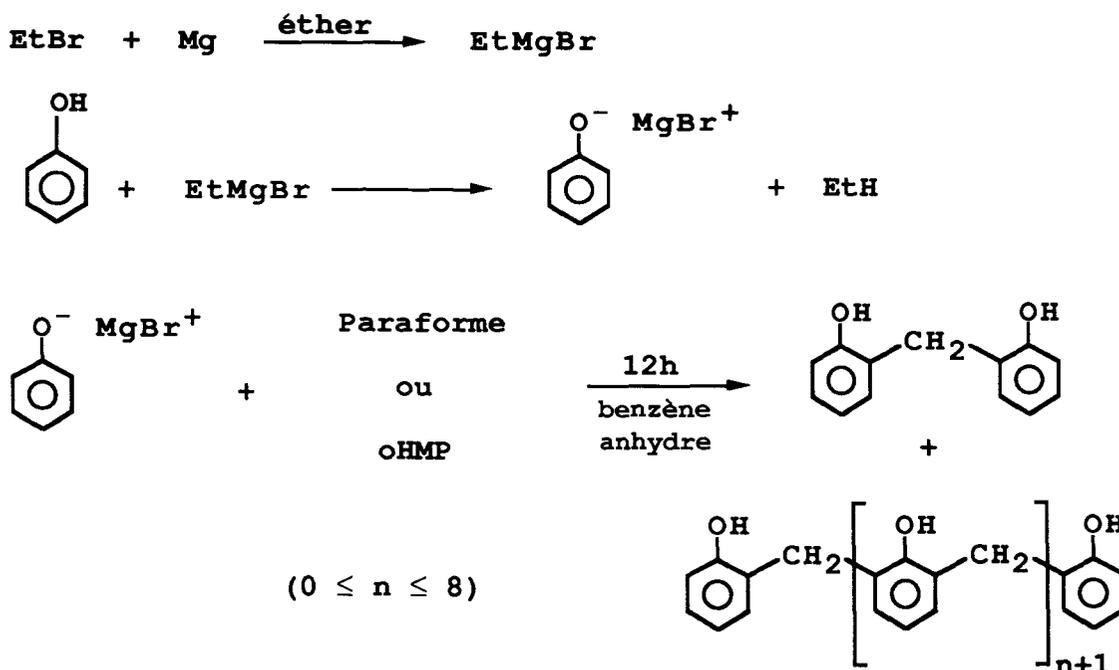
Dans ce contexte, ils proposent une méthode de séparation par cristallisation; Après avoir synthétisée une résine à bas rapport molaire formol/phénol ($R_m = 0,18$), les dérivés oo'- et op'DPM sont extraits du milieu à l'aide de vapeur surchauffée (120-130°C). Ils sont ensuite séparés dans l'eau chaude par cristallisation sélective. Toutefois, ils notent qu'il est difficile de les obtenir parfaitement purs.

Le troisième isomère, le pp'DPM, est préparé par distillation sous pression réduite d'une résine à bas rapport molaire, synthétisée en présence d'acide chlorhydrique concentré, et, décrite comme riche en cet isomère.

D. A. FRASER et R. W. HALL⁴⁰ proposent en 1957 un procédé de synthèse de l'oo'DPM où l'oxyde de zinc est remplacé par l'acétate de zinc, catalyseur encore utilisé de nos jours pour la synthèse industrielle de résine ortho.

Plus récemment, DRADI et CASIRAGHI⁴¹ mettent au point au laboratoire, une méthode de synthèse des oligomères totalement ortho substitués (Schéma 15). Ils sont séparés par chromatographie préparative à l'aide d'une courte colonne de gel de silice.

Schéma 15 :



Dans notre étude, les trois isomères du bisphénol F sont préparés par distillation d'une résine à bas rapport molaire formol/phénol ($R_m = 0,2$). Dans une première étape, ils sont séparés par chromatographie sur colonne de silice. La pureté insuffisante des produits recueillis nous a incité à chercher une nouvelle méthode de purification.

II.2.2. Résultats :

II.2.2.1. Synthèse du bisphénol F :

Les isomères du bisphénol F sont des précurseurs de résines formophénoliques synthétisées milieu acide. Il convient d'utiliser pour leurs synthèses un mode opératoire similaire à celui de la fabrication des Novolaques. Cependant, la quantité de formol utilisée est nettement plus faible pour éviter la formation de macromolécules. Le rapport molaire formol/phénol est choisi égal à 0,2 contre 0,7 pour une Novolaque.

Après synthèse de la résine, le phénol en excès puis le bisphénol F sont distillés sous pression réduite. Le rendement de la réaction par rapport au formol, est de 70 % d'un mélange d'isomères du bisphénol F.

II.2.2.2. Séparation des isomères du bisphénol F par "chromatographie flash" :

Par cette technique de chromatographie sur silice, chaque isomère est recueilli séparément en quantité suffisante (100 à 300 mg) pour être caractérisé. Par analyse HPLC, la pureté des 3 isomères est établie (Tableau 1) :

TABLEAU 1 : Pureté de chaque isomère du bisphénol F, purifié par chromatographie sur silice :

Isomère	oo'DPM	op'DPM	pp'DPM
Pureté	100%	97,6%	83,3%

La pureté insuffisante du pp'DPM était prévisible puisque déjà la séparation des deux isomères pp'DPM et op'DPM en CCM s'était avérée assez difficile.

Après cette séparation par chromatographie sur colonne de silice, les produits recueillis ne sont pas cristallisés ce qui limite leur stabilité. Les faibles quantités obtenues rendent délicates une éventuelle recristallisation. Ces contraintes nous ont amenés à chercher une autre méthode de séparation. L'observation de la solubilité de l'oo'DPM dans le chloroforme contrairement aux deux autres isomères va permettre de développer un procédé de purification par cristallisation pour séparer chacun des isomères du bisphénol F.

II.2.2.3. Séparation par cristallisation sélective des isomères du bisphénol F :

Un mélange, de chloroforme et de poudre de bisphénol F finement broyée, est porté à ébullition, puis filtré à chaud : un premier produit insoluble est obtenu qui est à 96% du pp'DPM.

Après filtration, un deuxième produit précipite qui contient 79,1% d'op'DPM et 21% de pp'DPM. Le chloroforme est ensuite évaporé et le résidu est recristallisé dans l'eau. Une filtration de l'eau tiède permettra d'isoler l'oo'DPM pur à 94%. La Figure 1 résume ce procédé, le Tableau 2 ci-dessous décrit le bilan de cette purification par cristallisation.

TABLEAU 2 : Pureté des isomères et rendement de la cristallisation :

Isomères	oo'DPM	op'DPM	pp'DPM
Taux de pureté	94%	80%	96%
Taux d'impureté	6% d'op'DPM	20% de pp'DPM	4% d'op'DPM
Rendement de la purification	10%	48%	14.2%

Remarque : Les produits résiduels sont recyclables.

Ces bons résultats nous ont encouragés à renouveler ce procédé pour encore améliorer la pureté des produits obtenus.

II.2.2.4. Purification par cristallisation des isomères du bisphénol F :

II.2.2.4.1. Purification du pp'DPM et de l'oo'DPM :

Le pp'DPM est insoluble dans le chloroforme, alors que son impureté, l'op'DPM, y est soluble à chaud. En tenant compte de la solubilité du pp'DPM à chaud, il est possible d'éliminer cette impureté par filtration, après avoir porté le produit à reflux dans le chloroforme. La pureté du pp'DPM récupéré est de 99%.

L'oo'DPM préalablement cristallisé est dissout dans l'eau bouillante puis filtré à 60°C. Un premier produit précipite, qui est récupéré. Après cette filtration, un deuxième produit précipite (30°C < T < 40°C). Une analyse montre que ce dernier est le dérivé oo'DPM pur à 100% .

Une deuxième façon d'obtenir aussi pur l'isomère oo'DPM (sans le dérivé pp'DPM), est de distiller une résine ortho à bas rapport molaire formol/phénol. Le distillat obtenu est un mélange à 70% d'oo'DPM et 30% d'op'DPM. Il est traité par un procédé semblable à celui de la Figure 1.

II.2.2.4.2. Purification du op'DPM :

La purification de ce dernier a été moins facile puisque le renouvellement de notre méthode de purification n'a pas modifié le taux de pureté de cet isomère (80% op' et 20 % pp'DPM). Des essais de recristallisation dans les solvants habituels sont restés sans résultats.

C'est à partir de la synthèse dirigée : oHMP + phénol --> oo'DPM + op'DPM, que nous nous sommes affranchis du dérivé para-para'. Après avoir distillé le phénol, largement en excès au départ de la réaction, le résidu a été dissout dans le chloroforme porté à ébullition. Au refroidissement, un produit a précipité : il s'agit de l'op'DPM pur à 100%.

Un deuxième procédé a fait suite à une étude de la composition du cristallinat en fonction de la température de filtration. En effet, il a été observé que la fraction, qui cristallise entre 45 et 60°C, est constituée à 97% du dérivé op'DPM.

II.2.2.4.3. Mise au point d'un nouveau procédé :

Le dérivé oo'DPM est soluble dans le chloroforme ; par conséquent, il paraît possible de l'éliminer dès le début de la purification. Ceci peut permettre d'améliorer la deuxième partie de la séparation en ajustant la quantité de chloroforme nécessaire à l'extraction d'un maximum de dérivé op'DPM. De cette manière, la quantité de pp'DPM dissout à chaud est réduite au minimum.

Cela se traduit concrètement par une modification du procédé de purification, dans lequel le stade initial est maintenant un refroidissement à 0°C au lieu d'un reflux dans le chloroforme (Figure 2).

II.2.2.5. Bilan de la purification :

Par ces nouvelles procédures, chaque isomère du bisphénol est préparé par cristallisation avec des puretés qui dépassent 99%. Les produits finaux sont blancs et parfaitement cristallisés, ce qui leur assurent une bonne stabilité dans le temps. Ces méthodes offrent l'avantage de pouvoir préparer des quantités importantes de chaque isomère.

II.3. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS À TROIS NOYAUX AROMATIQUES :

II.3.1. Présentation :

Après la préparation des précurseurs à un et deux noyaux aromatiques, il est maintenant possible d'étudier la formation des éléments tri-nucléaires d'une Novolaque.

La préparation de ces trimères est souvent réalisée par chromatographie préparative. WALKER et Col.⁴² ont synthétisé une résine catalysée par l'acide oxalique de rapport molaire 0,2 , qu'ils ont ensuite distillée. Une fraction de bis(hydroxybenzyl)phénol est collectée entre 340 et 360°C sous un vide de 0,02 mm de mercure. Le distillat est ensuite fractionné par chromatographie préparative.

Dans un premier temps, la séparation et la purification de ces sept isomères ne nous a pas semblé indispensable. Mais par contre, notre approche préalable a consisté à les localiser dans un chromatogramme HPLC.

II.3.2. Identification dans un chromatogramme HPLC :

II.3.2.1. Principe :

L'observation des 6 réactions possibles entre les deux dérivés méthylolés : l'oHMP et le pHMP, et les trois isomères du bisphénol F : l'oo'DPM, op'DPM et le pp'DPM, montre la formation de sept produits différents (Figure 3).

Ils sont numérotés de 1 à 7 et peuvent être identifiés par analyse HPLC. En effet, lorsque les chromatogrammes d'analyse des milieux réactionnels R2 et R5 sont comparés, le produit (4), commun aux deux, est identifié à l'aide de son temps de rétention. Avec cette même démarche, les pics chromatographiques des autres molécules sont localisés :

R1 avec R2 =====> (7)

R3 avec R5 =====> (2)

R3 avec R4 =====> (5)

R5 avec R6 =====> (3)

Les produits (6) et (1) restent seuls et un pic leur est attribué. Sans posséder les produits purs, l'identification des molécules à trois noyaux aromatiques dans un chromatogramme HPLC est théoriquement possible.

II.3.2.2. Conditions opératoires :

Chaque isomère du bisphénol F est mis à réagir avec l'o- ou le pHMP selon les réactions décrites sur la Figure 3 avec l'acide sulfurique comme catalyseur . La température de réaction est fixée par le point de fusion de chaque isomère du bisphénol F (Tableau 3). Les masses de réactifs sont de l'ordre du gramme et le rapport molaire (bisphénol F/monométhylolphénol) est choisi égal à 6, pour faciliter la détection des espèces à trois noyaux aromatiques. Afin de suivre l'évolution de ces réactions, plusieurs prélèvements sont effectués et analysés par HPLC.

TABLEAU 3 : Conditions opératoires des réactions monométhylolphénol + bisphénol F:

	oo'DPM	op'DPM	pp'DPM
T °C de fusion	120 à 123	120 à 125	164 à 165
T °C de réaction	120	120	160

(Les températures données sont celles du bain d'huile).

Dans le cas du pp'DPM, la température de solidification du mélange : o- ou pHMP avec le pp'DPM, est proche de 155°C. Sachant que la température habituelle de synthèse d'une Novolaque se situe entre 100 et 125°C, il faut s'attendre à ce que les résultats soient modifiés de façon significative.

II.3.2.3. Attribution des pics chromatographiques :

II.3.2.3.1. Identifications immédiates :

Les résultats chromatographiques concernant les six réactions **R1** à **R6**, sont rassemblés sur la Figure 4. Dans une première approche, par la comparaison de **R5** et **R6**, de **R3** et **R4**, les pics chromatographiques sont respectivement attribués aux molécules (3) et (5) grâce à leur temps de rétention relativement similaire : $Tr_3=31,1$ et $Tr_5=29,7$ minutes. Il reste des pics dans **R3** et **R6**, qui par conséquent peuvent être attribués à (1) et (2) pour $Tr_1=35,4$ et $Tr_2=32,95$ minutes. Par contre, dans l'étude des temps de rétention des analyses HPLC : **R1**, **R2** et **R5**, (4) et (7) ne peuvent être attribués avec certitude.

II.3.2.3.2. Mise en évidence des molécules (4) et (7) :

En chromatographie liquide à haute performance, les conditions d'analyse ne sont pas toujours parfaitement reproductibles, ce qui peut entraîner de légers glissements dans les temps de rétention.

Afin d'apprécier un éventuel déplacement des pics chromatographiques, la 4^{ème} et 5^{ème} colonne du tableau mentionnent le temps de rétention du 4-méthoxybenzamide (étalon interne) et celui de chaque isomère du bisphénol F, le pp'DPM (dans R1 et R4), l'op'DPM (dans R2 et R5), et l'oo'DPM (dans R3 et R6). Ces produits servent comme témoins, mais à la vue des temps des 4^{ème} et 5^{ème} colonnes, rien ne laisse présager un tel décalage.

Aussi afin de s'en assurer, l'analyse HPLC est effectuée sur un mélange constitué des milieux réactionnels : **R2 + R5**, et, **R1 + R2** (Figures 5.a et 5.b). Celle-ci va permettre d'attribuer sans équivoque les pics correspondants aux molécules (4) et (7), encore non identifiées.

II.3.2.4. Bilan :

Un chromatogramme simulé sur la Figure 6 présente l'ordre définitif d'éluion des isomères à trois noyaux aromatiques avec cependant une incertitude qui persiste dans la localisation de l'isomère (6). Cet ordre d'éluion, des dérivés les plus para substitués aux dérivés les plus ortho, est expliqué par une plus forte interaction des molécules de solvants avec les molécules para branchées, dans lesquelles, l'hydroxyle phénolique est situé vers l'extérieur de la molécule.

Ces molécules à trois noyaux aromatiques représentent le branchement primaire de la résine. A ce titre, elles vont être utilisées dans la suite de notre étude, pour mieux apprécier le branchement global de la résine. Il convient donc de confirmer l'attribution analytique des pics par la séparation en chromatographie liquide préparative de chacune de ces molécules.

II.3.3. Obtention des produits purs par chromatographie préparative :

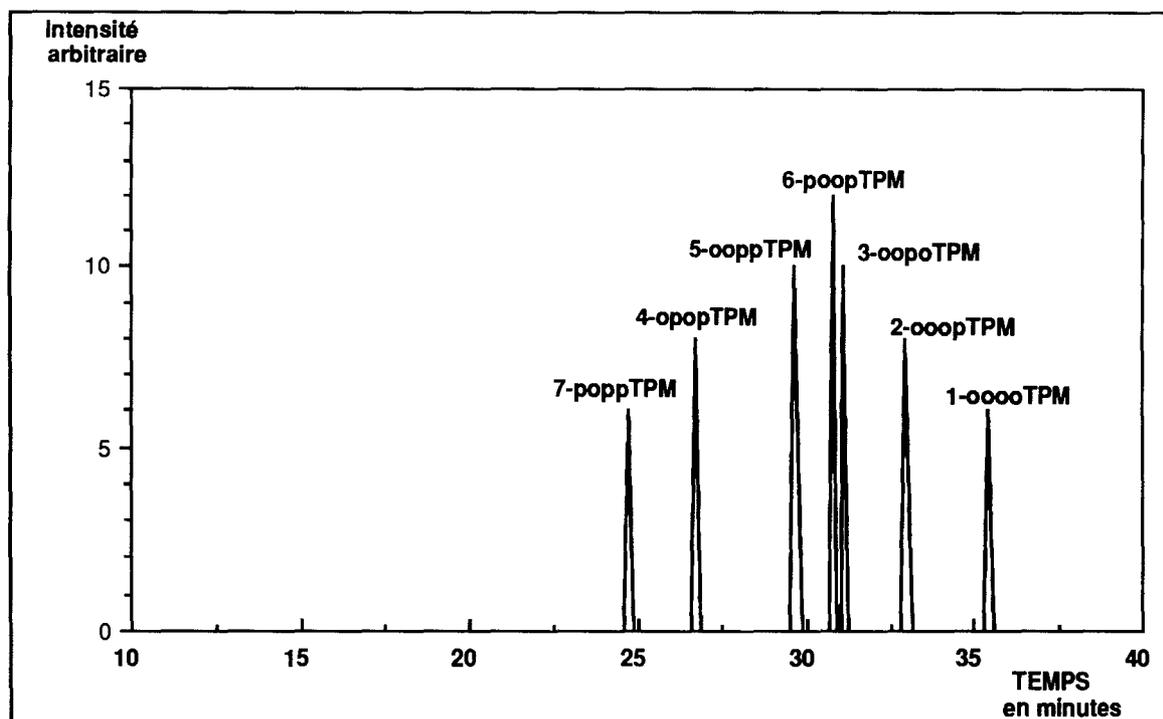
II.3.3.1. Principe

Cette technique reste délicate à mettre en oeuvre quand il s'agit d'un mélange complexe, qui dans notre cas sont les nombreux oligomères de la résine formophénolique. En effet, la résolution en chromatographie analytique est trop faible pour espérer obtenir des produits d'une pureté satisfaisante par chromatographie préparative.

Pour palier à cet inconvénient, deux méthodes ont été employées. La première part de l'observation des précurseurs à trois noyaux aromatiques dans les résines ortho. En effet, une étude HPLC de ces résines montre la présence majoritaire de quatre isomères sur les sept possibles : opopTPM, oopoTPM, ooopTPM, ooooTPM.

- FIGURE 6 -

Simulation d'un chromatogramme d'éluion
des espèces trinuécléaires d'une Novolaque :



Numéro produits	Formules	Tr en minutes	Milieux réactionnels
< 1 >	ooooTPM	35.4	R6
< 2 >	ooopTPM	33	R3-R5
< 3 >	opooTPM	31.1	R5-R6
< 4 >	opopTPM	26.7	R2-R5
< 5 >	ooopTPM	29.7	R3-R4
< 6 >	poopTPM	30.8	R2
< 7 >	poppTPM	24.7	R1-R2

Ceux-ci sont parfaitement résolus dans un chromatogramme HPLC (Figure 7). Aussi, il est apparu plus simple de séparer ces 4 isomères par chromatographie préparative d'une résine ortho.

La deuxième est l'utilisation des réactions modèles qui permet de produire un nombre restreint de précurseurs. Plusieurs isomères à trois noyaux aromatiques ne sont pas observés dans l'analyse HPLC d'une résine ortho. Il s'agit du poopTPM, du poppTPM, et de l'ooppTPM. Précédemment, il a été montré que deux de ces précurseurs sont obtenus comme produit unique dans les réactions modèles : **R1** et **R4** :



Il suffit ensuite de séparer par chromatographie préparative les produits de la réaction, du réactif mis en excès.

L'isomère poopTPM est un produit minoritaire dans les réactions modèles ou dans la synthèse d'une résine formophénolique. Par conséquent, il faudra utiliser d'autres voies pour le synthétiser, mais elles ne seront pas développer dans ce mémoire.

II.3.3.2. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir d'une résine ortho:

II.3.3.2.1. Présentation :

Afin de faciliter la séparation en chromatographie préparative, il est nécessaire d'enrichir la résine ortho en précurseurs à trois noyaux aromatiques. Pour cela, il faut limiter la formation des macromolécules et éliminer les isomères du bisphénol F.

Le taux de macromolécules est minimisé en choisissant un faible rapport molaire. Plusieurs résines sont synthétisées afin de déterminer le rapport molaire optimal.

Les deux isomères du bisphénol F présents dans une résine ortho sont l'oo'DPM et l'op'DPM. Deux méthodes sont envisagées pour les extraire de la résine, l'utilisation de la solubilité des isomères oo'DPM et op'DPM dans le chloroforme, ou, la distillation sous pression réduite.

Afin d'éliminer une partie des macromolécules et des impuretés polaires qui se seraient formées au cours de la distillation, le mélange est pré-purifié par passage sur une courte colonne de silice.

Dans un premier temps, les conditions optimales de séparation sont étudiées en chromatographie sur couche mince. Puis, elles sont extrapolées à la chromatographie sur colonne de silice.

Finalement, le mélange prépurifié est fractionné sur colonne de silice. Il aboutit à la collecte d'échantillons qui sont différemment enrichis en isomère à trois noyaux aromatiques. La séparation en chromatographie préparative n'en sera que plus facile.

II.3.3.2.2. Synthèse de résines ortho :

Dans les conditions habituelles de synthèse, plusieurs résines ortho sont préparées afin d'étudier l'influence du rapport molaire sur la répartition des espèces au sein de la résine (Tableau 4).

TABLEAU 4 : Evolution du taux de macromolécules (>à 3 noyaux) au sein d'une résine ortho en fonction du rapport molaire :

Référence de la résine	Rm	bisphénol F	molécules 3 noyaux	molécules > à 3 noyaux	molécules très condensées	% TOTAL	phénol restant
RACZN4	0,72	20	14	26	40	94	6
PACZN3	0,3	41,7	23,8	29,5	5	56	44
PACZN2	0,2	55,5	26,5	17,9	0	33	67
PACZN1	0,13	66,4	24,5	9,1	0	24	76

Remarque : compositions exprimées en %.

Le rapport molaire de 0,13 est un bon compromis car après la distillation du phénol et l'élimination du bisphénol F, il doit théoriquement rester 72,6% de précurseurs à trois noyaux aromatiques contre 59,5% lorsque le Rm est égale à 0,2. Si le Rm est inférieur à 0,13 , le rendement devient trop faible et plusieurs synthèses seraient alors nécessaires.

II.3.3.2.3. Enrichissement du milieu en isomères à trois noyaux aromatiques :

Le phénol résiduel est distillé sous vide jusqu'à obtenir un phénol résiduel inférieur à 10%. le résidu est ensuite traité par le chloroforme pour éliminer l'op'DPM par précipitation. Mais, étant donné les pourcentages peu élevés d'op'DPM, 30% contre 70% d'oo'DPM, il reste en solution. Il faut donc distiller ces deux isomères du bisphénol F.

Finalement 50 g d'un résidu marron foncé est obtenu, soit un rendement de 6,4% par rapport à la masse de phénol de départ. Sa composition est de 60% en précurseurs à trois noyaux aromatiques, avec 9% d'isomères du bisphénol F et 31% de molécules très condensées. Le mélange de molécules à trois noyaux aromatiques est constitué principalement d'ooooTPM, d'opooTPM et d'ooopTPM.

Le résidu contient des impuretés colorées qui se sont formées au cours de la distillation. Elles sont éliminées par élution sur une courte colonne de silice avec un mélange de chloroforme/méthanol (96/4). Après évaporation à sec, un produit jaune est récupéré avec seulement 4% de perte. Une analyse HPLC montre que ce mélange ne contient plus de phénol, et que sa composition est sensiblement identique à celle du résidu.

II.3.3.2.4. Fractionnement sur colonne de silice du mélange d'isomères à trois noyaux aromatiques :

Dans une première approche, les conditions optimales de séparation en chromatographie sur couche mince sont déterminées. Elles sont ensuite transposées à la chromatographie sur colonne de silice. L'éluant est toujours un mélange chloroforme/méthanol, mais cette fois-ci la composition est dans la proportion 99/1.

Lors de cette séparation, 50 fractions différentes sont collectées. Après une étude par CCM, elles sont rassemblées pour ne plus former que 6 fractions parfaitement distinctes. Leur composition est déterminée par analyse HPLC (Figure 8.b). Ces résultats sont accompagnés d'un chromatogramme HPLC du résidu avant fractionnement, avec l'identification des différents pics (Figure 8.a).

Chacune de ces fractions est maintenant susceptible d'être séparée en chromatographie préparative.

II.3.3.3. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir des synthèses dirigées :

La réaction du pp'DPM avec l'oHMP ou le pHMP fournit respectivement le ooppTPM et le poppTPM. Cependant leur mise en oeuvre à 160 °C (point de fusion du pp'DPM) entraîne des réactions parasites et la formation de sous-produits, non souhaitables pour la séparation en chromatographie préparative. Le toluène est souvent utilisé pour l'entraînement azéotropique de l'eau dans les synthèses de résines ortho. C'est la raison pour laquelle, il est ici choisi comme solvant de la réaction entre le pp'DPM et les dérivés méthylolés.

Dans un ballon, pp'DPM, o- ou pHMP, et toluène sont agités vigoureusement jusqu'à la température de 100°C, mais le milieu reste hétérogène. L'acide sulfurique est alors ajouté en tant que catalyseur.

Dans le cas de la réaction du pp'DPM avec le pHMP, un prélèvement représentatif du milieu est réalisé après trente minutes de réaction. L'analyse HPLC montre l'absence de dérivé hydroxyméthylphénol (temps de rétention compris entre 5 et 7 minutes) et un pic de poppTPM, seul dérivé à trois noyaux aromatiques (Figure 9).

Après neutralisation du milieu réactionnel par la triéthanolamine et l'évaporation à sec du toluène, l'échantillon est prêt pour la séparation en chromatographie préparative.

II.3.3.4. Séparation des produits purs par chromatographie préparative :

II.3.3.4.1. Conditions opératoires en chromatographie liquide préparative :

Le gradient d'élution choisi pour la chromatographie analytique mène à la séparation des précurseurs à trois noyaux aromatiques. C'est la raison pour laquelle des conditions similaires sont choisies pour la chromatographie préparative : colonne greffée C18 et un gradient ternaire eau-acétonitrile-méthanol.

Des formules de transfert des conditions analytiques vers les conditions préparatives existent : ce sont les facteurs de transposition (Annexe 3). Ils permettent de déterminer la charge, le débit, et la durée du gradient en chromatographie préparative lorsque les conditions en chromatographie analytique sont connues.

Pour calculer la charge admissible par la colonne préparative, des essais de surcharge sont réalisés sur le système analytique. Jusqu'à 2 mg de résidu pré-purifié peuvent être injecté sans trop perturber la résolution des pics de molécules à trois noyaux aromatiques. Avec l'aide des facteurs de transposition, la charge admissible calculée est de 250 mg pour un débit de 78 ml par minute.

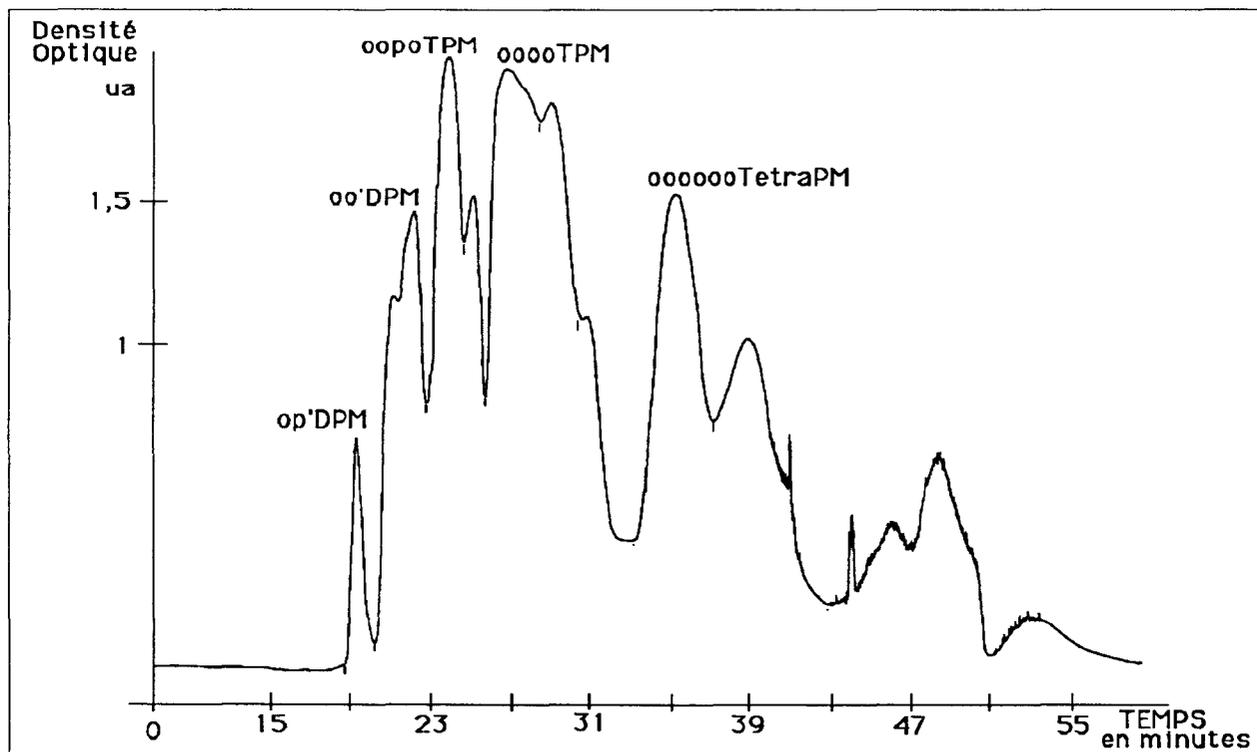
Le mélange éluant est riche en eau, aussi l'ajout de 2,4 ml d'acide acétique par litre d'eau améliore de façon significative la séparation des différents constituants du mélange, comme le montre la Figure 10.

Cependant la résolution est insuffisante et demande une nouvelle mise au point de la séparation. L'objectif en chromatographie préparative est de suffisamment séparer les pics pour permettre la surcharge de la colonne et l'obtention d'une quantité de produit de l'ordre du gramme.

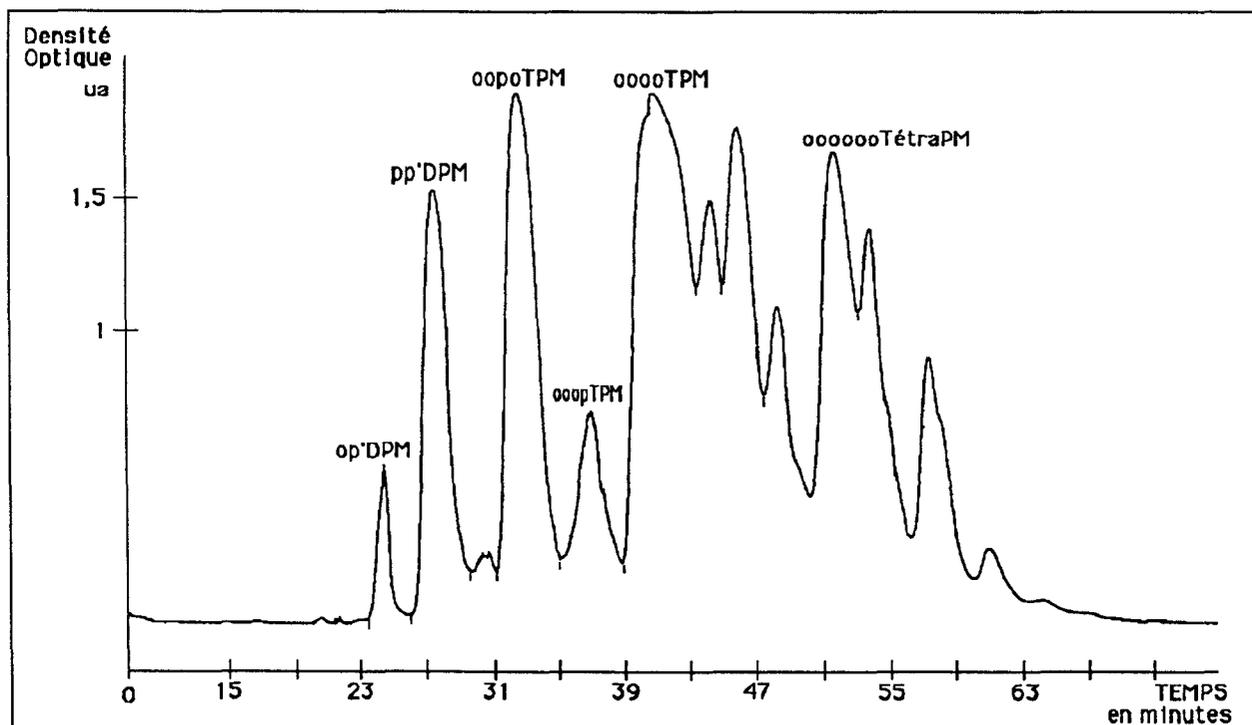
- FIGURE 10 -

Chromatographie préparative de la fraction 8-17 :

Analyse chromatographique sans acide acétique :



Analyse chromatographique avec acide acétique :



Pour augmenter les écarts entre les différents pics qui composent le chromatogramme, le gradient est rendu moins élitif.

En ce qui concerne la détection, la longueur d'onde choisie est 275 nm. Lors de la surcharge, elle est ramenée au point d'absorption minimum pour ces produits aromatiques, c'est à dire 250 nm. De cette manière, il est possible de limiter la saturation du détecteur.

II.3.3.4.2. Séparation en chromatographie préparative:

La meilleure séparation obtenue en chromatographie préparative est présentée sur la Figure 11. Elle est accompagnée de l'analyse du même produit par chromatographie analytique (Figure 12). La masse admissible de surcharge est estimée entre 2 et 4 g. La complexité du mélange est telle, qu'une plus forte surcharge entraîne une trop importante interpénétration des pics.

Au cours de l'analyse, de multiples fractions sont collectées et les pieds de pics sont éliminés. Après contrôle de la composition en chromatographie analytique, les solvants sont évaporés. En chromatographie phase inverse, le mélange éluant : eau-acétonitrile-méthanol est avantageux, puisqu'après évaporation des solvants organiques, les produits insolubles dans l'eau acidifiée, précipitent sous forme de cristaux blancs. Sous cette forme, ils sont nettement plus stables. Si le produit n'est pas suffisamment pur, il ne cristallise pas, mais démixe sous forme d'une huile.

II.3.3.4.3. Bilan de la séparation :

La séparation en chromatographie préparative des fractions 2, 4, 5, 6 aboutit à l'obtention de 1 à 2 g d'oopoTPM, d'oopTPM, d'ooooTPM. Dans des quantités moindres, sont obtenus l'ooppTPM, l'opopTPM, mais aussi le dérivé totalement ortho à quatre noyaux aromatiques noté oooooTétraPM.

La quantité de poppTPM préparé par l'intermédiaire de la synthèse orientée du pp'DPM avec le pHMP est nettement plus faible, 200 à 300 mg. La préparation de 1 g de poppTPM nécessiterait au moins 10g de pp'DPM parfaitement purifié. Cette étape de purification reste longue et fastidieuse. C'est une des raisons qui nous a incités à réaliser la chromatographie préparative d'une résine ortho à bas rapport molaire.

La pureté de tous ces produits est mesurée par analyse HPLC. Elles sont présentées dans le Tableau 5.

**TABLEAU 5 : Pureté déterminée par HPLC des précurseurs
séparés en chromatographie préparative :**

Produit	Pureté	impuretés
a- ooooTPM	99%	---
b- oopoTPM	96,7%	2% opopTPM + autres
c- ooopTPM	98%	2% opooTPM
d- opopTPM	93.3%	poppTPM
e- ooppTPM	92,5%	1,7% opopTPM+ autres
f- poppTPM	97,4%	pp'DPM
g- ooooooTetraPM	99,3%	---

II.3.3.5. Conclusion :

Par ces méthodes de préparation, 6 isomères à trois noyaux aromatiques sont isolés avec des puretés qui vont de 93 à 99%. Les analyses RMN et les spectres de masse confirment les structures qui leur ont été attribuées. Leurs caractéristiques spectrochimiques sont globalement conformes aux données de la littérature.

II.3.4. Vérification de l'ordre chromatographique :

Il reste à vérifier, que l'ordre chromatographique précédemment établi est correct. Un premier chromatogramme (Figure 13.a) montre l'attribution des pics pour les précurseurs à trois noyaux aromatiques, en lien avec le chromatogramme simulé de la Figure 6.

Les deux isomères obtenus par chromatographie préparative, l'opopTPM et l'ooppTPM, sont mélangés aux constituants du premier chromatogramme. L'analyse résultante (Figure 13.b) montre que le poopTPM n'a pas été correctement localisé, ce qui entraîne un décalage du pic de l'ooppTPM. Cette mauvaise attribution est expliquée par la faible quantité de dérivé poopTPM, formé au cours de la synthèse en milieu acide d'une résine formophénolique.

Un deuxième mélange, constitué de poppTPM, d'ooopTPM, d'ooopTPM, et d'ooooTPM, est additionné aux constituants du chromatogramme de la Figure 13.a . La nouvelle analyse HPLC (Figure 13.c) confirme ces quatre attributions.

II.4. CONCLUSION :

Les précurseurs méthylolés à un noyau aromatique sont aisément préparés par l'hydrogénation d'aldéhyde. L'o-hydroxybenzaldéhyde est réduit en oHMP par l'hydrogène sur nickel de Raney, alors que le pHMP est plus facilement synthétisé par réduction chimique de l'aldéhyde avec le borohydrure de sodium.

Les précurseurs à deux noyaux aromatiques, l'oo'DPM, l'op'DPM, le pp'DPM sont obtenus avec des puretés supérieures à 99%. Le bisphénol F est préparé par la synthèse et la distillation d'une résine à bas rapport molaire. Ces isomères sont ensuite séparés sur la base d'un nouveau procédé par cristallisation. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir préparer des quantités importantes de précurseurs à deux noyaux aromatiques.

Après avoir été identifiés dans un chromatogramme HPLC par une méthode originale de corrélation des réactions modèles, six des sept précurseurs à trois noyaux aromatiques sont obtenus par chromatographie préparative avec des puretés qui vont de 93 à 100%.

III. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS

III.1. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

III.1.1. Introduction

III.1.2. Attribution des principales bandes en RMN

III.1.3. Exploitation des données RMN pour caractériser les résines

III.2. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE : HPLC

III.2.1. Introduction

III.2.2. Séparation des résines formophénoliques par HPLC

III.2.3. Quantification par la méthode de l'étalon interne

III.2.4. Exploitation informatique des données chromatographiques

III.2.5. CONCLUSION

III. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS

Actuellement deux techniques peuvent faciliter la compréhension du branchement dans les résines formophénoliques : la RMN et l'HPLC.

Cependant, les analyses qui en résultent sont complexes et difficiles à exploiter. Aussi tout au long de ce chapitre, des solutions sont proposées pour tirer davantage d'informations d'un spectre RMN ou d'un chromatogramme HPLC.

III.1. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

III.1.1. Introduction :

Dés 1965 la RMN est utilisée pour tenter de mieux élucider la structure des résines formophénoliques. Avec sa plus grande sensibilité, la RMN du ^1H amène très tôt une meilleure compréhension de la structure méthylolée des Résols⁴³, et permet de les différencier des Novolaques.

Cependant, elle se heurte à une résolution insuffisante des bandes, dont les attributions sont difficiles sans molécules témoins. C'est pour cette raison, que la RMN du ^{13}C est maintenant la technique la plus employée pour caractériser les résines formophénoliques. Elle offre une large plage de déplacement chimique (de 0 à 250 ppm), et facilite l'identification des carbones, qui ne sont pas magnétiquement équivalents.

Dans les années 1980, S. A. SOJKA⁴⁴, M. G. KIM⁴⁵, et G. CASIRAGHI⁴⁶ contribuent fortement à la compréhension des structures dans les Novolaques. Après avoir préparé une grande variété d'oligomères à trois et quatre noyaux aromatiques, ces auteurs établissent des tables de déplacements chimiques en RMN du ^{13}C .

Dans cette deuxième partie sont présentées les attributions des principales bandes RMN, les exploitations possibles de l'intégration d'un spectre, ainsi qu'une étude approfondie sur la mesure quantitative en RMN du ^{13}C . Toutes ces approches théoriques sont vérifiées expérimentalement à l'aide des précurseurs à trois noyaux aromatiques.

III.1.2. Attribution des principales bandes en RMN :

III.1.2.1. RMN du proton :

Des tables de déplacements chimiques en RMN du proton ont été établies (Tableau 6).

TABLEAU 6 : Déplacements chimiques en RMN du ^1H dans les résines formophénoliques :

		pyridine	Autres solvants
Protons aromatiques	C-H	***	6,6-7,1
Méthylène éther	-CH₂OCH₂-	***	4,6-4,8
méthylol	-CH₂OH	***	4,3-4,5
ponts	-CH₂- oo'	4,5	3,7-4,2
méthylènes	-CH₂- op'	4,1	
	-CH₂- pp'	3,8	

Dans l'acétone ou le méthanol deutéré, les massifs des -CH₂- ortho-ortho' et ortho-para' ne sont pas parfaitement résolus⁴⁷. Mais dans la pyridine⁴⁸, la différence est suffisamment grande pour définir la distribution des ponts oo', op', et pp'.

III.1.2.2. RMN du carbone 13 :

Grâce aux travaux de S. A. SOJKA⁴⁹, M. G. KIM⁵⁰, et G. CASIRAGHI⁵¹, une table détaillée des déplacements chimiques est élaborée pour les Novolaques (Figure 14). Elle est complétée par notre propre exploitation des spectres RMN de précurseurs à deux, trois, et quatre noyaux aromatiques.

L'attribution des bandes est facilitée par une méthode de calcul des déplacements chimiques proposés par R. A. PETHRICK et B. THOMSON⁵² (Annexe 4).

III.1.3. Exploitation des données RMN pour caractériser les résines :

III.1.3.1. Présentation :

En RMN du ^1H , les analyses quantitatives sont réalisées à partir de l'intégration des massifs caractéristiques des protons. Pour des résines à base de para octylphénol, R. A. SPRAG⁵³ a proposé une méthode de calcul de la longueur moyenne des chaînes.

Nous avons transposé cette procédure aux résines formophénoliques et vérifié sa validité à l'aide de molécules témoins. Le rapport molaire formol/phénol de la résine est aussi calculé.

En RMN du ^{13}C , le problème est plus délicat. En effet, la faible abondance naturelle des ^{13}C (1,1%) entraîne une baisse importante de la sensibilité. De plus, la vitesse de relaxation est lente, et différente pour chaque atome de ^{13}C . L'utilisation d'un découpleur large bande ajoute l'effet NOE (Nuclear Overhauser Effect), qui provoque un rehaussement de l'intensité lié à l'environnement de chaque carbone de la molécule. Cet effet rend l'intégrale inexploitable directement. Plusieurs techniques existent pour palier à ces inconvénients, et analyser quantitativement un échantillon en RMN du ^{13}C , mais la précision offerte par ces méthodes est de 10% dans le meilleur des cas.

Dans un spectre RMN du ^{13}C de résines formophénoliques, plusieurs massifs requièrent notre attention. Tout d'abord, entre 30 et 45 ppm, apparaissent des bandes caractéristiques des ponts $-\text{CH}_2-$ oo', op', pp'. La proportion relative de ces trois bandes constitue une première approche du branchement de la résine.

Nous nous sommes davantage intéressés aux deux bandes aromatiques C-H ortho et para, à 116 et 121 ppm respectivement. Elles fournissent directement le taux de sites libres ortho et para susceptibles de réagir à la réticulation.

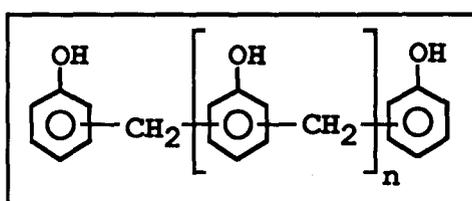
Cependant, il reste un obstacle majeur : analyser un échantillon, quantitativement et avec précision, en RMN du ^{13}C .

III.1.3.2. Exploitation quantitative d'un spectre RMN du ^1H :

III.1.3.2.1. Calcul de la longueur moyenne de chaîne :

La RMN du proton d'une Novolaque montre deux massifs à 4 et 6,8 ppm caractéristiques des $-\text{CH}_2\text{-Ar}$ et des protons aromatiques respectivement. Ces résines seront supposées très peu réticulées. Leurs formules développées s'écrivent alors de la façon suivante :

Schéma 16 :



Dans cette molécule, le nombre moyen de protons aromatiques est $(3n+8)$ et le nombre de protons méthylènes est $(2n+2)$. Par conséquent, le rapport des intégrations : protons aromatiques/protons méthylènes, est égal à $(3n+8)/(2n+2)$.

$$\frac{\text{Intégrations protons aromatiques}}{\text{Intégrations protons méthylènes}} = \frac{3n+8}{2n+2}$$

La chaîne formophénolique du Schéma 16 est constituée de $(n+2)$ noyaux phénoliques et de $(n+1)$ ponts méthylènes. La longueur moyenne de chaîne sera le nombre de noyaux phénoliques. Elle est donc égale à $(n+2)$.

III.1.3.2.2. Calcul du rapport molaire :

Dans un spectre RMN du ^1H d'une Novolaque, le formol est sous forme de pont $-\text{CH}_2-$ à un déplacement chimique de 3,9 ppm. Aussi, la quantité de formol est exprimée par $1/2$ de l'intégration des protons méthylènes.

Un noyau phénolique possède 5 positions libres susceptibles d'être occupées par ce $-\text{CH}_2-$. La somme des intégrations des bandes des protons aromatiques et des protons méthylènes représente le phénol. Il faut noter, que l'intégration d'un méthylène intervient au prorata de deux protons, mais que le $-\text{CH}_2-$ est fixé sur deux noyaux aromatiques en même temps.

Finalement, le rapport molaire formol/phénol se définit comme :

$$R_m = \frac{1/2(\text{intégrations protons méthylènes})}{1/5(\text{intégrations protons méthylènes} + \text{intégrations protons aromatiques})}$$

Sur la base de la Formule décrite par le Schéma 16, le Rm est aussi égal à :

$$R_m = \frac{n+1}{n+2}$$

III.1.3.2.3. Vérification par la RMN du proton des précurseurs :

Avec l'intégration des spectres des molécules témoins : l'ooooTPM et l'oopTPM, la longueur moyenne de chaîne et le rapport molaire sont calculés. Les valeurs théoriquement attendues sont $n=1$, soit une longueur moyenne de 3 noyaux aromatiques ($n+2$), et, un $R_m = 0,666$ qui représente la réaction de deux moles de formol sur 3 moles de phénol pour former ces deux molécules (Tableau 7).

TABLEAU 7 : Longueur moyenne de chaîne et rapport molaire mesurés par la RMN du ^1H pour l'ooooTPM et l'oopTPM :

	n+2	Rm
ooooTPM	3,13	0,680
oopTPM	3,19	0,687
Écart par rapport à la valeur théorique	< 6%	< 3%

Ces résultats montrent qu'il est possible de déterminer avec précision, le rapport molaire d'une résine à l'aide de la RMN du proton contrairement à des descriptions de la littérature, qui annoncent des erreurs supérieures à 10% dans l'exploitation quantitative des données RMN.

III.1.3.3. Mesure quantitative en RMN du carbone 13 :

III.1.3.3.1. Travaux déjà effectués :

L'analyse de résines formophénoliques par RMN ^{13}C quantitative débute avec M. TSUGE et Col.^{54,55} en 1974. Ils affirment, que les effets NOE pour les méthylènes oo', op', pp' sont du même ordre de grandeur, et que par conséquent, leurs taux relatifs peuvent être exprimés directement à partir de la surface des pics. Par la mesure de l'effet NOE des différents carbones phénoliques, D. D. WERSTLER⁵⁶ confirme cette égalité pour les ponts méthylènes avec une intensité rehaussée d'un facteur 2,4. Pour les carbones phénoliques C2,3,4,5,6 porteurs d'un proton, la valeur est de 2,5 contre 2,3 pour le carbone porteur de l'hydroxyle.

Plusieurs auteurs ont enregistré des spectres RMN du ^{13}C de résines formophénoliques dans des conditions qui minimisent l'effet NOE (Tableau 8). Cependant, seul D. D. WERSTLER a vérifié en mesurant l'effet NOE, que les conditions d'analyse choisies permettaient une exploitation quantitative d'un spectre RMN du ^{13}C .

TABLEAU 8 : Paramètres des analyses quantitatives en RMN ^{13}C dans la littérature :

notation AC-300			PW	D1	SI	SW	NS	At ou AQ
paramètre d'analyse	appareil	angle pulse	temps impulsion	temps entre pulses	place pour données	fenêtre d'enregistrement	nombre accumulation	temps acquisition
notation normalisée		flip angle	pulse width		data points	sweep width		acquisition time
unité		en °	µs	s	kO	Hz		s
SOJKA 1979	Varian XL100	30	---	25	64	5000	4000	---
WERSTLER 1986	Varian FT80	90	12	10*T1	16	4000	---	2,047
Mc GRAW 1989	Brucker WM250	45	6	14	16	30000	8000	
KIM 1991	Varian CFT20	90	18	12	---	---	5000	0,892

Remarques :

- T1 : temps de relaxation longitudinale, il est mesuré par inversion-récupération à l'aide de la séquence : 180°-T-90°.
- S. A. SOJKA utilise le THF-d8 (5%), M. G. KIM le CDCl₃ (26%), D. D. WERSTLER le D₂O (à 20%), Mc GRAW le CDCl₃ (15%). La valeur entre parenthèses correspond à la concentration en masse de résine analysée.

Ces auteurs utilisent une séquence de pulse de type "GATED" proposée en 1977 par J. N. SCHOOLERY⁵⁷, dans laquelle le découpleur fonctionne pendant le pulse et l'acquisition, mais est arrêté en dehors de ces deux périodes, pour laisser se dissiper l'effet NOE.

Lors du traitement de la FID (Free Induction Decay), et contrairement aux autres auteurs, G. W. Mc GRAW⁵⁸ ajoute avant la transformée de Fourier, un "Zero Filling" de 16 à 32 kO. A priori, les résultats ne semblent pas affectés par cette procédure.

Dans ces travaux, la validité des résultats obtenus en RMN du ¹³C quantitatif n'est pas évoquée. Seul G. W. Mc GRAW se place dans des conditions optimales d'analyse en se basant sur les travaux de L. L. LANDUCCI (présentés ci-dessous). Celui-ci annonce des précisions dans l'analyse de lignine, qui vont de ±3% à ±10% selon le diamètre du tube.

III.1.3.3.2. Discussion sur la mesure et le traitement en RMN du carbone 13 quantitatif :

Influence des paramètres de mesure :

L'analyse quantitative en RMN du ¹³C doit répondre à plusieurs exigences: noyaux totalement relaxés entre les pulses, effet NOE éliminé, puissance uniforme sur toute la largeur spectrale, précision et objectivité dans la réalisation de la phase et dans le traitement du spectre. Cependant, malgré toutes ces précautions, les résultats obtenus ont une précision au mieux de 10 à 15%,^{59,60,61}.

Dans le cadre de la caractérisation des Lignines, L. L. LANDUCCI⁶² propose une méthode de haute précision pour l'analyse quantitative d'échantillon par RMN du ¹³C.

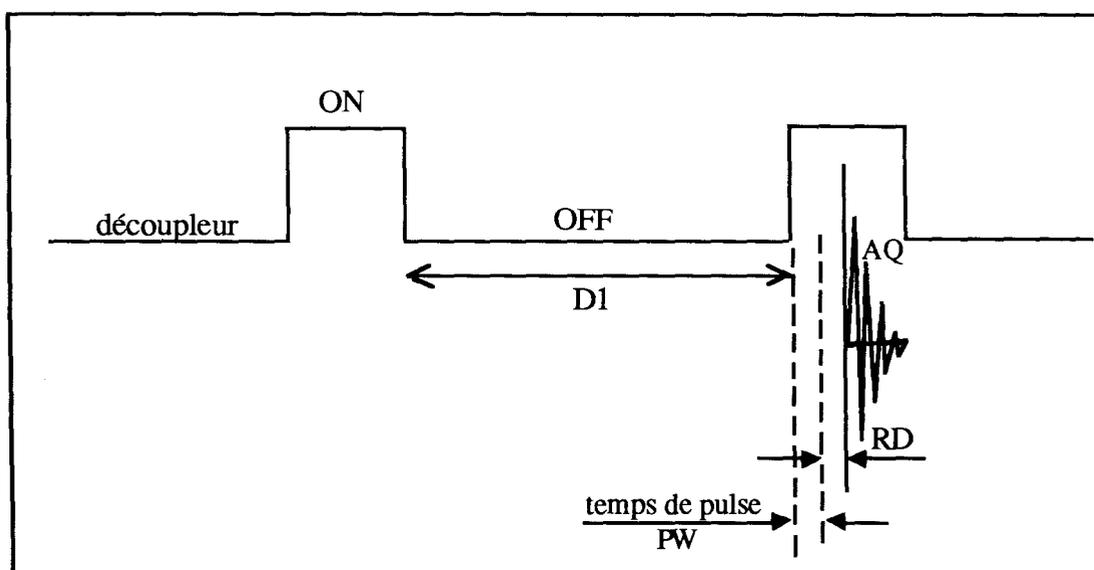
Tout d'abord, il préconise l'emploi de tube RMN de 10 mm contenant 700 mg d'échantillon dissout à 28% dans le solvant deutéré. La précision atteinte est de plus ou moins 3%, contre plus ou moins 10% pour un tube de 5 mm.

Ensuite, il choisit une fenêtre spectrale trois fois plus grande que la largeur minimale exigée, ce qui limite les corrections polynomiales de la ligne de base, mais entraîne une perte de résolution.

Pour finir, il propose une méthodologie d'intégration, avec une mesure des aires qui ne doit pas être manuelle, et, des bornes d'intégration qui restent identiques pour toutes les expériences comparées. Ces limites sont choisies les plus raccourcies possible pour éliminer les fluctuations provenant de la ligne de base.

Dans ce contexte, l'utilisation de la séquence GATED INVERSE qui supprime l'effet NOE apparaît comme une bonne base de travail (Figure 15). Toutefois, le choix des paramètres reste délicat.

- FIGURE 15 -
Séquence "gated inverse":



D1 est le temps minimal au bout duquel la relaxation est achevée et l'effet NOE totalement dissipé. Il est lié à T1 qui par conséquent est à déterminer afin de fixer une valeur minimale pour D1 (habituellement $D1 = 5 \cdot T1$). Cette valeur est choisie la plus faible possible pour, limiter le temps de mesure et accumuler davantage. Il est possible qu'elle soit liée à la classe de résine analysée.

L'ajout d'une substance paramagnétique accélère la relaxation mais aide aussi à la suppression de l'effet NOE (T1 varie). Il existe déjà des substances paramagnétiques dissoutes comme l'oxygène, mais le produit ajouté le plus connu est l'acétylacétonate de chrome (chrome Acac).

Le temps du pulse, PW, est lié à l'angle de basculement de l'aimantation. Pour un angle de 45°, la précision est nettement plus grande que pour un angle de 90°. Cependant, après trois heures d'accumulation, la différence s'estompe.

Afin de limiter les effets parasites du filtre électronique passe bande, il est préférable de mettre un temps d'attente RD, entre le pulse et l'acquisition. Ce temps est habituellement égal à la réciproque du taux d'échantillonnage ($1/2N$ avec N : fréquence de Nyquist, souvent appelée largeur spectrale, Spectral Width)⁶³.

Le temps d'acquisition (At ou AQ) est lié à la résolution digitale (Rd) par la relation : $At = 1/Rd$. En RMN du 1H , le temps d'acquisition est souvent assez long pour l'enregistrement de la FID. Il n'en va pas de même en RMN du ^{13}C , parce que la résolution est moins importante que la vitesse d'acquisition. Cependant il faut éviter la troncature de la FID, qui perturbe la ligne de base et rend l'intégration plus délicate. En moyenne, Rd est égale à 2-3 Hz/point, soit un temps d'acquisition minimum de 0,3 à 0,5 secondes.

Si le temps d'acquisition est choisi au détriment de la résolution, des corrections peuvent être effectuées sur la FID, telles qu'une procédure de "Zero Filling". C'est une méthode de traitement informatique, qui consiste à remplacer par des zéros la fin de la FID non enregistrée.

A cette première correction vient s'ajouter la multiplication exponentielle de la FID, qui minimise les points à l'infini (fonction : $e^{-(t/a)}$). Plus évoluée, la transformation de Lorentz-Gauss apporte de bien meilleurs résultats (fonction : $e^{-(t/a)} * e^{-(t^2/b)}$). (temps de relaxation transversale $T_2 = a$, lorsque la correction exponentielle double la largeur des pics ; la valeur de b est ajustée jusqu'au résultat souhaité). Cette correction se fera au détriment du rapport signal/bruit.

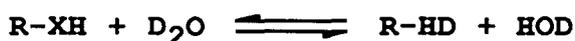
Le traitement du spectre n'est pas à négliger. Après la transformée de Fourier de la FID, le phasage est à effectuer sur la totalité du spectre et non sur chaque pic. Les corrections polynomiales de la ligne de base sont à éviter et une méthode d'intégration objective est à appliquer au spectre (méthode de LANDUCCI précédemment décrite).

Influence du solvant et de la concentration en soluté ⁶⁴ :

La concentration en soluté influence légèrement les valeurs de glissements chimiques. Dans le cas de la 2,6-diméthylquinoline, une variation de 1 à 16% de la concentration entraîne un glissement de 0,1 ppm en RMN du ¹H.

Ces glissements, signes d'une modification du comportement RMN des molécules, proviennent des susceptibilités diamagnétiques du soluté ou du solvant, mais aussi des interactions qui peuvent exister entre : solvant-soluté et soluté-soluté. Pour le diméthyl cadmium, par exemple, une différence de 100 ppm est observée entre le THF et le cyclohexane.

Lorsque le soluté possède des protons mobiles, des réactions d'échanges peuvent se produire avec des solvants tels que D₂O, CD₃OD :



Ces réactions entraînent de nouvelles fluctuations dans les valeurs de glissements chimiques. Les liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaire accentuent le glissement des bandes.

En résumé, les interactions susceptibles d'interférer sur la mesure des glissements chimiques sont nombreuses. En travaillant à des concentrations constantes et toujours avec le même solvant, il sera possible d'améliorer la reproductibilité des analyses.

Celui-ci doit solubiliser totalement la résine sans pour autant gêner l'enregistrement. En RMN du ¹³C, dans le cas du DMSO et de l'acétone, le multiplet caractéristique du solvant interfère avec le -CH₂- para-para' et le -CH₂- ortho-ortho' respectivement. D'autres solvants, tels que la pyridine et le THF deutérés, sont suffisamment polaires pour dissoudre la résine, mais les bandes caractéristiques des carbones gênent l'exploitation du spectre.

CD₃OD est un bon solvant puisqu'aucun massif n'interfère dans l'analyse RMN d'une résine formophénolique. Cependant, son deutérium hydroxyle facilement échangeable perturbe l'analyse en élargissant les bandes. Selon la catégorie de résine analysée, des fluctuations importantes peuvent survenir. Par exemple dans le cas des Résols ou d'une résine ortho où les protons hydroxyles sont décrits par la littérature comme nettement plus acides⁶⁵. Dans certains cas, il est possible de palier à ce problème en utilisant du 1,4-dioxanne deutéré⁶⁶.

Le solvant deutéré est choisi comme référence. En effet le proton résiduel couplé aux atomes de deutérium fournit un multiplet qui joue le rôle avantageux d'étalon interne en RMN.

III.1.3.3.3. Étude quantitative en RMN du carbone 13 basée sur les précurseurs

Présentation:

Comme nous l'avons montrée précédemment, une mesure quantitative en RMN du ^{13}C est liée aux temps de relaxation longitudinale (T_1) des différents carbones de la résine. Les bandes insuffisamment résolues d'un spectre RMN de résine formophénolique nous ont incités à utiliser les précurseurs à trois noyaux aromatiques pour mesurer ces valeurs de T_1 . Ces molécules sont ici admises comme représentatives de la résine.

Dans une première étape, les temps de relaxation longitudinale (T_1) sont mesurés par inversion-récupération pour des molécules à branchement opposé, l'ooooTPM et le poppTPM. Ensuite, une nouvelle mesure est effectuée après un ajout de chrome Acac pour mesurer l'influence de ce produit paramagnétique.

Puis, une procédure de mesure et une méthode stricte de traitement du signal RMN sont créées. Les deux molécules témoins à trois noyaux aromatiques servent alors à vérifier la conformité de la procédure, pour analyser quantitativement, un échantillon en RMN du ^{13}C . De cette manière, la précision de la méthode est déterminée.

Mesure des temps de relaxation longitudinale T_1 :

- Mesure des valeurs de T_1 pour les carbones de l'ooooTPM et du poppTPM :

Pour les deux molécules, ooooTPM et poppTPM, les valeurs de T_1 sont mesurées (Figure 16.a et 16.b).

Ces valeurs sont très différentes selon que le carbone est substitué par un H, un OH ou un $-\text{CH}_2-$. Pour un C-OH, le T_1 oscille entre 11 et 17 secondes, pour un C-H entre 0,9 et 2 secondes, et pour un C- CH_2 les valeurs sont proches de 0,6 secondes, ceci quelle que soit la façon dont est substitué le $-\text{CH}_2-$.

Les temps de relaxation des carbones porteurs des hydroxyles sont trop longs pour permettre une analyse quantitative correcte sur la totalité du spectre RMN. En effet, le temps d'attente nécessaire à la relaxation totale des carbones et à la dissipation de l'effet NOE est au moins de 100 secondes ($5 \cdot T_1$), ce qui ne laisse pas la possibilité d'accumuler suffisamment pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Cependant, avec des temps d'attente de 10 à 15 secondes, il est possible, par l'analyse quantitative de parties restreintes du spectre RMN, de déterminer les taux relatifs de ponts oo', op', pp', et, les pourcentages de sites libres ortho et para.

- Influence du chrome Acac :

Lorsque le chrome Acac est ajouté au tube contenant l'0000TPM, les valeurs de T1 s'effondrent complètement et sont ramenées à un même niveau de temps, entre 0,1 et 0,15 secondes (Figure 16.b). La Figure 17 présente les mesures RMN successives, nécessaires à la détermination des T1 par la méthode inversion-récupération. Ces deux vues présentent les spectres obtenus pour l'0000TPM sans et avec chrome Acac.

Dans de telles conditions, une analyse quantitative en RMN du ^{13}C ne nécessite plus qu'au minimum 1 seconde d'attente avant l'acquisition ce qui permet d'accumuler davantage. Finalement, la présence de chrome Acac se traduit par l'augmentation du rapport signal/bruit, ce qui améliore la précision des résultats.

- Conclusion :

La mesure de T1 aboutit à l'optimisation d'une analyse quantitative en RMN du ^{13}C puisque le temps d'attente est réduit à un minimum de 1 seconde, ce qui globalement correspond au temps habituellement utilisé pour une RMN du ^{13}C classique.

Il reste à vérifier la précision des résultats dans l'analyse quantitative d'un échantillon, en RMN du ^{13}C .

Application à l'Analyse quantitative en RMN du carbone 13 :

- Conditions de mesure :

Pour réaliser une mesure correcte en RMN du ^{13}C quantitatif, l'effet NOE provoqué par le découpleur est supprimé par la séquence "GATED INVERSE". Le temps d'attente choisi égal à deux secondes ($10 \cdot T1$), est minimisé grâce à la mesure des T1 en présence de chrome Acac. Les autres paramètres sont déduits de la précédente discussion.

Le solvant qui nous semble le plus approprié à cette étude RMN est le méthanol deutéré. Il solubilise pratiquement toutes les résines et sa bande caractéristique ne gêne pas l'exploitation quantitative du spectre.

Malgré un gain de sensibilité, la forte largeur des tubes de 10 mm présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, la rotation du tube crée un phénomène de vortex qui perturbe l'analyse et nous oblige à utiliser un bouchon anti-vortex. Ensuite, l'homogénéité du champ est plus difficile à obtenir, ce qui provoque des distorsions dans la réponse et donc dans l'analyse quantitative d'un échantillon. A ça, il faut ajouter la consommation importante de solvants deutérés, 2,5 ml par analyse. Ce sont les raisons, pour lesquelles nous avons choisi d'utiliser des tubes d'un diamètre de 5 mm.

- *Traitement de la FID :*

Nous avons observé que le traitement successif d'un même signal montre des fluctuations importantes dans l'intégration totale du spectre (+ ou - 10%). Ces problèmes sont liés à l'insuffisance du rapport signal/bruit, qui a déjà été amélioré par un nombre élevé d'accumulation (8000) et par une forte valeur de LB. Pour des valeurs de ce facteur supérieures à 5, la ligne de base commence à osciller.

Ces deux améliorations restent insuffisantes, et nous ont incitées à créer une méthode de traitement stricte, applicable à chaque analyse comparée :

- Correction de la FID :

Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, la FID est multipliée par une fonction exponentielle $e^{(-LB)}$, puis la transformée de Fourier du signal corrigé est calculée.

- Phasage du spectre :

la correction de phase est effectuée sur le pic le plus intense, et la correction de la ligne de base est ajustée sur les autres pics. Ces deux opérations doivent conserver la forme générale du spectre.

- Correction manuelle de la ligne de base :

Une courbe est manuellement ajustée puis soustraite à la ligne de base. Cette procédure est contraire à la description de la littérature, mais minimise la dérive de l'intégrale due à une légère courbure de la ligne de base.

- Intégrale :

Chaque massif est intégré dans des bornes d'intégration minimales, avec des valeurs identiques pour chaque analyse comparée.

La reproductibilité de cette méthode d'exploitation de la FID est correcte, puisque le traitement successif d'un même signal donne les valeurs d'intégration avec des écarts inférieurs à 1%.

Dans cette étude, nous avons considéré le cas le plus simple pour la correction exponentielle de la FID, où la valeur de LB varie entre 2 et 5. En effet, des transformations plus évoluées (Gauss et Lorentz-Gauss) améliorent la résolution mais au détriment du rapport signal/bruit.

- Étude de l'intégration globale des spectres des molécules modèles :

L'ooooTPM en présence de chrome Acac est utilisé comme molécule témoin pour vérifier la validité de la méthode de traitement et l'influence de plusieurs des paramètres (Tableau 9).

TABLEAU 9: Influence du temps d'attente, du nombre d'accumulation, du facteur de correction exponentielle, en RMN du ^{13}C quantitatif :

Molécule étalon ooooTPM	nombre théorique de carbone	Valeur d'intégration pour chaque massif						
		D1=4 NS =8000		D1=2 LB=5		NS=8000 LB=5		
		LB=2	LB=5	NS= 4000	NS= 8000	D1=1	D1=2	D1=4
-CH ₂ - ortho-ortho'	2	1,93	1,92	1,92	1,96	1,93	1,96	1,92
C-H ortho	2	1,98	1,98	1,98	1,95	2,03	1,95	1,98
C-H para	3	2,85	2,92	2,91	2,92	2,94	2,92	2,92
C-H méta et C-CH ₂ ortho et para	10	10,21	10,22	10,35	10,24	10,2	10,24	10,22
C-OH interne	1	1,03	0,99	1,03	0,99	0,94	0,99	0,99
C-OH externe	2	1,99	1,98	1,99	1,94	1,97	1,94	1,98
D1 : exprimé en seconde	écart moyen /carbone	0,95 à 1,03	0,96 à 1,02	0,96 à 1,03	0,98 à 1,02	0,94 à1,02	0,98 à 1,02	0,96 à 1,02
	écart max.	± 5 %	± 4 %	± 4 %	± 3 %	± 6 %	± 3 %	± 4 %

La meilleure précision est atteinte avec des valeurs LB = 5 et NS = 8000, qui agissent sur la ligne de base et facilitent l'intégration. Un agrandissement de ce spectre entre 100 et 160 ppm, pour l'ooooTPM, est présenté sur la Figure 18.

Par contre, le passage de 2s à 1s pour D1 se fait avec une perte de précision. Elle peut être expliquée par un effet NOE qui n'est pas complètement dissipé.

Globalement, l'ensemble de ces résultats montrent des précisions comprises entre ±3 et ±6 %, ce qui est acceptable pour des mesures quantitatives en RMN du ^{13}C .

Les meilleurs paramètres , D1 = 2s, NS = 8000, et LB = 5 sont maintenant appliqués à l'analyse RMN de l'oopTPM en présence de chrome Acac (Tableau 10). Un agrandissement du spectre de l'oopTPM entre 100 et 160 ppm est présenté sur la Figure 19.

TABLEAU 10 : Mesure en RMN du ^{13}C quantitatif, appliquée à la molécule étalon oopTPM :

Molécule étalon oopTPM	Nombre théorique de carbone	Valeur d'intégration de chaque massif	Écart en % par rapport à la valeur théorique
-CH ₂ - ortho-ortho'	1	0,95	5%
-CH ₂ - ortho-para'	1	0,93	7%
C-H ortho	3	3,03	1%
C-H para	2	1,93	3,5%
C-H méta et C-CH ₂ ortho et para	10	10,2	2%
C-OH interne-externe	3	2,96	1,3%

Les plus fortes imprécisions viennent en partie des massifs de faible intégration relative. Par exemple, les deux bandes caractéristiques des méthylènes, d'intégration relative 1, ont l'erreur la plus importante, de 5 à 7%, par rapport à la valeur théorique.

Concrètement, cela signifie, que dans le traitement quantitatif d'une région intense du spectre RMN, la précision sera comprise entre ± 1 et $\pm 4\%$. Par contre, dans les parties les moins intenses, la précision sera moins bonne, de ± 5 et $\pm 7\%$.

- *Mesure rapide en RMN du carbone 13 quantitatif :*

Les mesures précédemment décrites sont longues, en moyenne 10 heures par analyse. Plusieurs moyens sont à notre disposition pour diminuer ce temps d'acquisition :

Tout d'abord, la valeur de SI de la première procédure d'acquisition est ramenée de 128 à SI = 64. Ensuite, pour le traitement, la valeur de SI est choisie égale à 128, mais elle est accompagnée d'un "Zero-Filling" pour compléter la partie manquante du spectre. Le gain de temps sur la mesure est d'un facteur 1/3.

Il est ensuite possible de diminuer le temps d'attente D1 de 2s à 1s, avec cependant le risque d'avoir un effet NOE résiduel.

Finalement, après cet aménagement des paramètres, la mesure a une durée de 4 heures au lieu de 10 heures. Cette nouvelle procédure est appliquée à l'ooooTPM (Tableau 11).

TABLEAU 11 : Mesure rapide en RMN quantitative du ^{13}C , appliquée à la molécule modèle : ooooTPM :

Molécule étalon ooooTPM	Nombre théorique de carbone	Mesure lente (10 h)		Mesure rapide (4 h)	
		valeur d'intégration de chaque massif	Écart en %	valeur d'intégration de chaque massif	Écart en %
-CH ₂ - ortho-ortho'	2	1,96	2%	1,94	3%
C-H ortho	2	1,95	2,5%	1,97	1,5%
C-H para	3	2,92	2,5%	2,94	2%
C-H méta et C-CH ₂ ortho et para	10	10,24	2,5%	10,25	2,5%
C-OH interne	1	0,99	1%	0,91	9%
C-OH externe	2	1,94	3%	1,99	0,5%

Comme précédemment, la plus forte erreur provient du massif de plus faible intégration, C-OH interne, avec $\pm 9\%$. Cette valeur est nettement plus élevée que dans la procédure dite lente.

Il est probable que l'augmentation de l'erreur provienne de la conjonction de deux causes. La première est la faible intégration relative du pic. La deuxième est le passage de D1 de 2s à 1s. Ce temps d'attente est certainement trop faible, car il faut rappeler que le temps de relaxation des carbones porteurs de l'hydroxyle phénolique, en présence de chrome Acac, est égale à 0,15 s, et que par conséquent $10 \cdot T_1 > D_1$. Dans ce cas, nous nous écartons de conditions idéales pour analyser quantitativement le massif des carbones hydroxylés.

Par contre, l'exploitation quantitative et relative de l'autre partie du spectre reste possible, puisque les précisions s'échelonnent de 0,5 à 3%.

- Mesure de la distribution des ponts -CH₂- et des sites libres ortho et para :

Les grandeurs essentielles pour mesurer la réactivité par la structure chimique de la résine sont le taux de sites libres ortho et para et le nombre relatif de ponts méthylènes oo', op', et pp' (Chapitre IV). Pour les deux précurseurs à trois noyaux aromatiques, l'ooooTPM et l'ooopTPM, ces valeurs sont calculées à partir des intégrations des spectres, enregistrés en RMN du ¹³C quantitative (Tableau 12).

TABLEAU 12 : Critère de réactivité et taux de ponts méthylènes calculés à partir des spectres enregistrés en RMN du ¹³C quantitative.

Molécule étalon		ooooTPM			ooopTPM		
calcul à partir des intégrations		Taux théorique	Taux pratique	Erreur	Taux théorique	Taux pratique	Erreur
-CH ₂ -	oo'	***	***	****	0,5	0,505	= 1%
	op'	***	***	***	0,5	0,495	***
Sites libres C-H	ortho	0,4	0,400	< 1%	0,6	0,61	< 2%
	para	0,6	0,600		0,4	0,39	
Critère de réactivité*		1,5	1,5	< 1 %	0,666	0,637	< 4,5 %

* Le critère de réactivité est le rapport d'intégration : sites libres para/sites libres ortho.

Dans le cas où les carbones sont dans un environnement chimique identique (pour les -CH₂- ou les C-H libres), les résultats sont très satisfaisants puisque la précision est de l'ordre du pourcent. Cependant, pour le calcul du critère de réactivité, le fait d'effectuer un rapport accentue l'erreur.

- Conclusion concernant la RMN du ¹³C quantitative :

La mesure des temps de relaxation longitudinale, l'utilisation d'une méthode stricte de traitement, et le fait de posséder des précurseurs à trois noyaux aromatiques aboutissent à la mise au point d'une méthode d'analyse quantitative en RMN du ¹³C.

Deux procédures existent, la première optimisée en précision, (±3 %), et la deuxième optimisée en temps (moins de 4 heures), avec néanmoins des précautions à prendre dans l'exploitation de l'intégrale des carbones hydroxylés.

III.1.3.4. CONCLUSION :

Nous avons utilisé les précurseurs pour mieux exploiter les analyses RMN d'une résine formophénolique. Ils ont servi à mettre au point et à vérifier une procédure de mesure quantitative en RMN du ^1H et du ^{13}C .

Avec cette technique, des grandeurs essentielles qui caractérisent la structure de la résine sont mesurées. Il s'agit du rapport molaire après synthèse, de la longueur moyenne de chaîne, des taux relatifs de ponts méthylènes (oo', op', pp') et du pourcentage de sites libres ortho et para. Une telle approche n'a pas fait l'objet de travaux à notre connaissance.

Dès lors, des liens sont susceptibles d'être établis entre la structure chimique et le comportement des résines dans leur mise en oeuvre.

III.2. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE : HPLC :

III.2.1. Introduction :

Deux techniques sont actuellement utilisables pour séparer et identifier les précurseurs de résines formophénoliques : la chromatographie en phase gaz ou en phase liquide. L'HPLC, très employée pour l'analyse des produits thermosensibles, est le mode de séparation, choisi pour caractériser ces résines. Dans notre cas, elle évitera la dégradation thermique et la formation de sous-produits qui compliqueraient davantage les analyses.

L'analyse HPLC d'une résine formophénolique peut comporter jusqu'à trente pics qui ne sont pas tous identifiés. Le mode de détection, l'UV, est un obstacle à la mesure directe des proportions relatives de chaque constituant du chromatogramme. Pour analyser quantitativement un échantillon, il faut connaître les coefficients de réponse qui ne peuvent être obtenus qu'à partir des produits purs.

Tous les précurseurs de Novolaques sont maintenant localisés dans un chromatogramme. Dans ce chapitre, après avoir déterminé les coefficients de réponse relatifs à un étalon interne, nous présentons l'approche utilisée pour exploiter pleinement l'analyse HPLC d'une résine formophénolique.

III.2.2. Séparation des résines formophénoliques par HPLC :

III.2.2.1. Données de la littérature :

L'analyse HPLC des résines formophénoliques a débuté avec A. SEBENIK et S. LAPANJE⁶⁷ en 1975. Ils ont séparé sur une silice Mercosorb-10 μ m, les polyméthylolphénols, constituants à un noyau aromatique des Résols.

L'utilisation de gradient d'éluion et les progrès considérables réalisés dans le domaine des phases stationnaires (synthèse de silice greffée C8 et C18 et obtention de faible porosité) sont à l'origine des développements importants de cette technique de séparation dans les années 80.

Dans le domaine des Résols, H. MUCH et H. PASCH⁶⁸ identifient les constituants à deux et trois noyaux aromatiques d'un Résol. Mais la meilleure illustration de cette évolution est l'étude de B. MECHIN, D. HANTON et Col^{69, 70} dans laquelle les différents constituants d'un Résol sont séparés et identifiés, soient 30 dérivés méthylolés, mono-, di-, et triphényles.

G. CASIRAGHI et Col⁷¹ séparent, sur une colonne Bondapack C18, les oligomères totalement ortho substitués d'une Novolaque, et qu'ils ont synthétisés à partir d'organomagnésien (Schéma 15). W. WERNER et O. BARBER⁷² proposent une méthode de séparation des Novolaques, mais seulement deux des trois isomères du bisphénol F sont identifiés, et les pics des molécules à trois noyaux aromatiques ne sont pas résolus.

III.2.2.2. Séparation et identification :

A partir d'un gradient adapté à la séparation des Résols et mis au point au laboratoire⁷³, un nouveau gradient d'élution ternaire est élaboré. Il sépare les molécules à deux et à trois noyaux aromatiques qui sont identifiées dans le chapitre II.

Le changement de colonne, les variations de température été - hiver, la reproductibilité du gradient provoquent des glissements importants dans les temps de rétention, qui parfois rendent difficile l'attribution des pics chromatographiques.

L'HPLC couplée à un détecteur à barrette de diodes offre la possibilité d'obtenir, après une seule injection, le spectre UV de chaque pic résolu dans un chromatogramme. Ces dérivés phénoliques possèdent 3 bandes d'absorption UV interprétées comme:

- 1 - la transition forte $\Pi \rightarrow \Pi^*$ à 200 nm,
- 2 - la transition moyenne $\Pi \rightarrow \Pi^*$ à 234 nm
- 3 - la transition faible $n \rightarrow \Pi^*$ à 280 nm.

Chaque pic chromatographique est identifié grâce à la longueur d'onde et à l'intensité qui varient selon la position du substituant sur le noyau phénolique. En effet, pour les produits particulièrement branchés en ortho, la transition à 234 nm glisse vers les faibles longueurs d'ondes jusqu'à presque disparaître sous la bande de la transition forte (Figure 20). Cette tendance est d'autant plus vraie que le nombre de noyaux aromatiques est grand.

Grâce à ces spectres UV, il est alors plus aisé d'attribuer les pics. La dérivée première et seconde de ces spectres, qui accentuent les moindres fluctuations de la forme spectrale, facilitent l'identification.

III.2.3. Quantification par la méthode de l'étalon interne :

III.2.3.1. Présentation :

Le composé qui joue le rôle d'étalon interne est choisi pour son temps de rétention différent de ceux des produits à doser, et doit être inerte chimiquement dans le milieu. Dans notre cas, il s'agit du 4-méthoxybenzamide.

III.2.3.2. Étalonnage interne dans le cadre de la loi de Beer-Lambert :

Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique $D = -\log(I/I_0) = \epsilon.C.l$

I : intensité du flux UV lorsque un produit analysé traverse la cellule,

I_0 : intensité du flux UV quand aucun produit traverse la cellule,

ϵ : coefficient d'absorption moléculaire propre à chaque produit,

C : concentration en produit dans le liquide traversé,

l : épaisseur de liquide traversée.

Lorsque l'étalon interne (EI) traverse la cellule du détecteur, il est possible d'écrire : $D_{EI} = \epsilon_{EI}.C_{EI}.l$, et de la même façon pour un produit (P) qui traverse la cellule $D_P = \epsilon_P.C_P.l$. La concentration est définie comme $C = m/(M.V)$. m est la masse de produit de masse molaire M , dans un volume V de solution analysée.

Par ailleurs, la densité optique est proportionnelle à l'aire des pics chromatographiques (A), aussi $D_{EI} = k.A_{EI}$ et $D_P = k.A_P$.

Si on effectue le rapport D_P/D_{EI} , alors :

$$A_P/A_{EI} = k'.(\epsilon_P/\epsilon_{EI}).(m_P/m_{EI}) \quad \text{avec } k' = M_{EI}/M$$

==>

$$A_P/A_{EI} = K.(m_P/m_{EI})$$

K correspond ici au coefficient d'absorption relatif du produit.

Il suffit de tracer la courbe (Aire produit/Aire Étalon Interne) en fonction de (Masse produit/Masse Étalon Interne) pour déterminer le coefficient d'absorption ou coefficient de réponse, relatif à l'étalon interne.

III.2.3.3. Corrélation entre substitution et coefficients de réponse relatifs :

Les valeurs des coefficients de réponse relatifs obtenues expérimentalement (Tableau 13), sont en corrélation avec l'ortho ou la para substitution. Ces liens sont présentés ci-dessous :

- un -CH₂- en position para ne modifie que très légèrement les coefficients :

$$K_{pp'DPM} \approx K_{pHMP} \approx K_{phénol} \approx 0,34 \text{ à } 0,36$$

- un -CH₂- en position ortho augmente K_{phénol} de 0,36 à 0,52 et de la même façon nous constatons que :

$$K_{oo'DPM} \approx K_{oHMP} \approx 0,52.$$

TABLEAU 13 : Coefficients de réponse relatifs à l'étalon interne mesurés pour les précurseurs à 1 et 2 noyaux aromatiques (équation de type $Y = K * X$) :

Précurseur	Coefficient de réponse K, obtenu à 275 nm avec un détecteur VARIAN
Phénol	$Y = 0,362 * X$
oHMP	$Y = 0,523 * X$
pHMP	$Y = 0,358 * X$
pp'DPM	$Y = 0,343 * X$
op'DPM	$Y = 0,422 * X$
oo'DPM	$Y = 0,515 * X$

$$Y = (\text{aire produit}) / (\text{aire étalon interne})$$

$$X = (\text{masse produit}) / (\text{masse étalon interne})$$

Ces tendances, liées au type de substitution du noyau phénolique, révèlent une profonde modification de l'environnement électronique des orbitales Π et Π^* lorsque les noyaux phénoliques sont substitués en ortho.

Sachant que l'isomère op'DPM est la combinaison :

- d'un phénol substitué en ortho d'un méthylène,
- d'un phénol substitué en para d'un méthylène,

il est possible d'écrire pour l'op'DPM :

$$K_{op'DPM} \approx (K_{oo'DPM})/2 + (K_{pp'DPM})/2 = 0,429$$

Cette valeur est très proche de la valeur réelle : 0,422.

Le même calcul effectué à partir des dérivés méthylolés est moins satisfaisant puisque:

$$K_{op'DPM} \approx (K_{oHMP})/2 + (K_{pHMP})/2 = 0,440.$$

Ce mode de calcul permet de calculer les coefficients théoriques pour les molécules à trois noyaux aromatiques. Par exemple, pour l'oopTPM, trois méthylènes sont branchés en ortho contre un en para. Le coefficient K se calcule alors comme suit :

$$K_{oopTPM} = [3.(K_{oo'DPM})/2 + (K_{pp'DPM})/2]/2 = [3.(0,515/2) + (0,343/2)] = 0,472.$$

De la même façon, tous les coefficients sont extrapolés et comparés aux valeurs expérimentales (Tableau 14).

TABLEAU 14 : Coefficients de réponse extrapolés (K'), puis mesurés (K), pour les précurseurs à trois noyaux aromatiques (équation de type Y= K*X) :

Précurseur à 3 noyaux aromatiques	Coefficient de réponse K', obtenu par calcul	Coefficient de réponse K, obtenu avec le détecteur VARIAN à 275 nm	Écart en %
7- poppTPM	Y = 0,386*X	Y = 0,361*X	6,9
4- opopTPM	Y = 0,429*X	Y = 0,433*X	1,6
5- ooppTPM	Y = 0,429*X	Y = 0,38*X	13
6- poopTPM	Y = 0,429*X	***	
3- opooTPM	Y = 0,472*X	Y = 0,474*X	0,5
2- ooopTPM	Y = 0,472*X	Y = 0,448*X	5,3
1- ooooTPM	Y = 0,515*X	Y = 0,492*X	4,7
ooooo TetraPM	Y = 0,515*X	Y = 0,478*X	7,7

$$Y = (\text{aire produit}) / (\text{aire étalon interne})$$

$$X = (\text{masse produit}) / (\text{masse étalon interne})$$

Dans la plupart des cas, les écarts entre les coefficients calculés et les coefficients mesurés sont inférieurs à 10%. Ce résultat valide la règle de calcul des coefficients de réponse et permet de l'étendre à tous les constituants d'une Novolaque.

Pour les molécules d'une taille supérieure à trois noyaux aromatiques, un coefficient moyen est calculé : $K_{moyen} = 0,447$.

Un coefficient moyen, plus adapté aux résines ortho, est calculé à partir des espèces 1, 2, 3, et 4, principaux précurseurs dans les résines ortho. Ce K_{moyen} est égal à 0,462.

Finalement, l'analyse quantitative d'une Novolaque par la technique HPLC ne pose plus de réel problème, puisque la totalité des coefficients de réponse est maintenant connue.

III.2.4. Exploitation informatique des données chromatographiques :

III.2.4.1. Présentation :

Le traitement des données chromatographiques reste assez fastidieux étant donné le grand nombre de pics. Dans ce contexte, un programme informatique a été créé.

Il est avant tout un moyen de lier les analyses entre elles. En effet, il est difficile lors d'une analyse, d'avoir des prélèvements de même masse sans entrer dans une longue procédure. Une simple règle de Trois ne permet pas de corriger cette différence sans altérer fortement les résultats. Afin de palier à ce problème, les données chromatographiques sont normalisées à l'aide du principe de "la masse équivalent phénol".

Après avoir calculé le pourcentage en masse de chaque constituant, un programme détermine, pour une résine analysée par HPLC : le taux d'ortho-condensation, le pourcentage de pont oo', op' et pp', le rapport molaire, et la quantité de formol ayant déjà réagi pour former un méthylol ou un pont méthylène.

Toutes ces caractéristiques vont permettre un meilleur contrôle qualité des résines fabriquées industriellement.

III.2.4.2. Principe de "la masse équivalent phénol" :

III.2.4.2.1. Définition :

Le nombre de noyaux phénoliques qui traversent le détecteur UV au cours d'une analyse, est lié à la quantité de phénol utilisé dans la synthèse d'une résine formophénolique. Ce nombre de noyau est calculé, puis est ramené à une masse équivalente en phénol que nous avons nommée : "masse équivalent phénol".

Si le transfert de phénol est négligeable pendant la synthèse, alors l'analyse d'un deuxième prélèvement doit théoriquement fournir la même masse équivalent phénol. Dans le cas contraire, un coefficient correctif est appliqué au résultat de la deuxième analyse. De cette manière, les deux analyses sont normalisées et peuvent être comparées.

III.2.4.2.2. Méthode de calcul des masses équivalent phénol et formol :

Chaque entité observée dans le chromatogramme est quantifiée par l'intermédiaire des coefficients de réponse relatifs à l'étalon interne. Les masses relatives de chaque entité révélée sont calculées. La masse de phénol contenue dans chaque molécule peut être extrapolée. La somme de toutes ces masses constitue la masse équivalent phénol. De la même façon, il est possible de calculer la masse équivalent formol.

Sur la base de la formule développée du Schéma 17, un tableau est dressé afin de représenter le calcul d'une masse équivalent phénol. On supposera ici que la résine analysée est constituée d'un gramme de chaque oligomère (Tableau 15).

Schéma 17 :

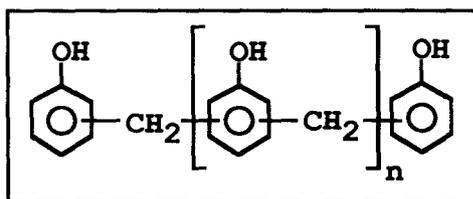


TABLEAU 15 : Méthode de calcul de la masse équivalent phénol :

	Masse (en g)	Nombre de noyaux phénoliques	Nombre de ponts méthylènes	Masse molaire g/mole	Masse Équivalent Phénol (en g) (MEP)	Masse Équivalent Formol (en g) (MEF)
phénol	1	1	0	94	1	0
n = 0	1	2	1	200	0,94	0,15
n = 1	1	3	2	306	0,921	0,196
n = 2		4	3	412	0,912	0,218
.....	1
.....	
n = 5		7	6	730	0,901	0,246
n > 5	1	n + 2	n + 1	200 + 106n	0,868	0,280
Total	5 g	***	***	***	4,635 g	0,858 g

Le chromatogramme HPLC d'une résine formophénolique présente 2 massifs. Le premier, de 35 à 45 minutes, est constitué de molécules de 4 à 7 noyaux aromatiques ($2 < n < 5$). Dans le deuxième massif, ce sont des molécules d'une taille supérieure à 7 noyaux aromatiques ($n > 7$).

Pour le premier groupe de molécules, la MEP est prise à la moyenne des quatre valeurs, soit 0,906. De la même façon, MEF est égale à 0,232.

Dans le cas des macromolécules, c'est à dire $n > 5$, nous faisons l'approximation que le nombre de mole de formol et de phénol est pratiquement identique, et que par conséquent $n + 2 \approx n + 1$. Cette affirmation est d'autant plus vraie, que la taille des molécules est forte. Grâce à cette approximation, MEP et MEF pour les macromolécules sont calculées. elles sont respectivement égales à 0,868 et 0,28 g.

III.2.4.2.3. Application : calcul du rapport molaire et de la longueur moyenne de chaîne :

Les deux valeurs, MEP = 0,868 et MEF = 0,28 , signifient que pour synthétiser 1 g d'oligomère d'une taille supérieure à 7 noyaux aromatiques, il a fallu 0,868 g de phénol et 0,280 g de formol. Cette approche montre qu'il est possible de calculer le rapport molaire formol/phénol d'une résine à partir de MEP et de MEF.

Le rapport molaire (Rm) formol/phénol	=	$\frac{\text{MEF/ 30}}{\text{MEP/ 94}}$
--	---	---

Actuellement, la seule technique, qui permet d'accéder au rapport molaire réel de la résine synthétisée, est la RMN.

La formule décrite par le schéma 17, est admise comme molécule moyenne de la résine. Elle contient $(n+2)$ noyaux phénoliques et $(n+1)$ ponts méthylènes. Il est alors possible d'écrire : $Rm = (n+1)/(n+2)$. Si l'on isole n , et que la longueur moyenne de chaîne relative au noyau phénolique est considérée égale à $(n+2)$, alors :

La longueur moyenne de chaîne	=	$\frac{1}{(1-Rm)}$
--	---	--------------------

III.2.4.3. Calcul de grandeurs caractéristiques du branchement des résines :

III.2.4.3.1. Présentation :

Les précurseurs à deux et trois noyaux aromatiques représentent le branchement primaire de la résine. C'est à ce titre qu'ils sont utilisés pour calculer des grandeurs caractéristiques du branchement des résines.

III.2.4.3.2. Calcul du taux de ponts méthylènes oo', op', pp' :

Le nombre de ponts méthylènes branchés ortho-ortho', ortho-para', et para-para', est une caractéristique directe du branchement de la résine. Ils sont ici dénombrés à l'aide des précurseurs à deux et à trois noyaux aromatiques.

III.2.4.3.3. Calcul du taux d'ortho condensation :

Pour chaque précurseur à deux et trois noyaux aromatiques, le nombre de sites ortho et para substitués par un pont méthylène est comptabilisé. Il permet de calculer le taux d'ortho condensation encore appelé taux d'ortho substitution :

$$\text{taux d'ortho-condensation} = \frac{\text{nombre de sites ortho occupés par un } -\text{CH}_2-}{\text{nombre de sites ortho et para occupés par un } -\text{CH}_2-}$$

Ce taux d'ortho condensation est aussi calculé à partir des taux de ponts méthylènes :

$$\text{taux d'ortho-condensation} = \frac{(\text{nombre de méthylènes op}') + (2 \times \text{nombre de méthylènes oo}')}{2 \times (\text{nombre de méthylènes op}' + \text{nombre de méthylènes oo}')}$$

III.2.4.3.4. Calcul du taux de sites libres ortho et para :

Après la synthèse d'une résine formophénolique, il reste des sites phénoliques qui n'ont pas réagi. Ces sites sont classés dans deux catégories : ils sont, soit au coeur des chaînes comme sites libres internes, soit en bout de chaîne comme sites libres externes. Ces positions ortho et para seront les sites actifs lors de la réticulation. C'est à ce titre, qu'il est intéressant de dénombrer les sites libres ortho et para à partir des précurseurs. Sites internes et externes sont aussi différenciés.

III.2.4.3.5. Le critère de réactivité : CR :

Pendant la réticulation avec l'HMTA, les entités fortement réactives (HMTA-N-CH₂⁺) réagissent statistiquement avec les positions libres ortho et para. Il existe alors une probabilité de rencontre avec un site para, proportionnelle au rapport : (sites libres para/sites libres ortho).

Calculée à l'aide des molécules à deux et à trois noyaux aromatiques, cette fraction sera appelée "critère de réactivité".

III.2.4.4. Application: Caractérisation de la structure de plusieurs résines modèles :

Afin de mieux se rendre compte de la validité du traitement des données, les résultats HPLC et RMN sont comparés pour trois résines modèles : une résine ortho, et deux résines synthétisées en milieu acide, en présence d'acide oxalique et en présence d'acide sulfurique. Le rapport molaire initial de la synthèse est de 0,72 et leur taux de phénol libre est inférieur à 0,5%. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau 16.

TABLEAU 16 : Approche du branchement de la résine avec les précurseurs par analyse HPLC, et, corrélation avec d'autres techniques :

Résine modèle		catalysée H ₂ C ₂ O ₄	catalysée H ₂ SO ₄	catalysée Zn(Ac) ₂
Taux d'ortho-substitution en %	HPLC	37,6	37,9	80,9
	RMN	50,4	50,7	83,6
	% écart	34%	34%	3%
Rapport molaire *	HPLC	0,788	0,784	0,836
	RMN	0,821	0,801	0,789
	% écart	4%	2%	6%
Longueur moyenne de chaîne	HPLC	4,7	4,6	6,1
	RMN	5,6	5,1	4,7
	GPC **	6,8 (710)	7 (730)	7,6 (791)
% sites libres para	HPLC	16,8	16,8	38,6
	RMN	13,8	13,3	52,6

* rapport molaire formol/phénol après synthèse de la résine

** le Mn, entre parenthèses dans le tableau, est déterminé par GPC. Il est ici utilisé pour calculer la longueur moyenne de la chaîne (n+2) à partir de la formule : Mn = 200 + 106n. (Ac) : (CH₃COO)

Le branchement primaire de la résine en milieu acide présente un taux d'ortho substitution plus faible que celui de la résine globale. Cette forte différence ne peut être expliquée que par la plus forte réactivité des espèces branchées en ortho, qui réagissent plus facilement et forment des oligomères d'une taille supérieure à 3 noyaux aromatiques. Cette tendance se traduit par une baisse du taux de molécules ortho substituées parmi les précurseurs à deux et trois noyaux aromatiques.

Le taux d'ortho substitution de la résine ortho montre seulement une différence de 3%, qui est du domaine de l'erreur analytique. Ce faible écart nous incite à penser que la structure de la résine doit avoir un branchement similaire à celui décrit par les précurseurs.

Pour le rapport molaire, les écarts entre les valeurs fournies par la RMN et l'HPLC sont faibles de 2 à 6%. Ils sont globalement dans le domaine d'erreur des techniques d'analyse.

Les longueurs moyennes de chaîne calculées à partir des données HPLC, évoluent dans le même sens que les résultats GPC, avec cependant des valeurs beaucoup plus fortes en GPC. Cette tendance peut être expliquée par la nature chimique très différente qu'il existe entre les résines formophénoliques et les standards de polystyrène, utilisés pour la calibration de la GPC.

La mesure du taux de sites libres est effectuée par RMN du ^{13}C quantitatif. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, les résultats obtenus par cette technique sont fiables. Il n'en va pas de même pour les valeurs fournies par l'HPLC qui sont assez différentes des résultats RMN, avec toutefois une évolution générale qui est conservée.

Ces résultats montrent, qu'avec l'aide d'autres résines modèles, des corrélations pourraient être établies pour encore mieux caractériser le branchement d'une résine par analyse HPLC.

III.2.5. CONCLUSION :

La mesure des coefficients de réponse relatifs à un étalon interne, pour les précurseurs à un et deux noyaux aromatiques a permis d'établir une corrélation entre le branchement et ces coefficients de réponse. Une loi applicable à tous les constituants d'une résine a pu être élaborée. Elle a été confirmée par la mesure de ces coefficients pour les précurseurs à trois noyaux aromatiques.

La connaissance de l'ensemble des coefficients de réponse a abouti à la création d'un programme informatique de normalisation des analyses entre elles. Plusieurs informations d'ordre générale, qui caractérisent la résine après synthèse sont calculées par ce programme : il s'agit du taux d'ortho-condensation, du pourcentage de pont oo', op' et pp', du taux de sites libres ortho et para, du rapport molaire réel et de la longueur moyenne de chaîne.

Cette méthode originale d'exploitation d'un chromatogramme HPLC nous donne des caractéristiques sur la résine synthétisée, qu'actuellement seule la RMN est capable de fournir.

IV. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE

IV.1. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR LES ACIDES SULFURIQUE ET OXALIQUE

IV.1.1. Présentation

IV.1.2. Mesure de réactivités

IV.1.3. Branchement des résines synthétisées en milieu acide

IV.1.4. Conclusion

IV.2. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR L'ACÉTATE DE ZINC

IV.2.1. Introduction

IV.2.2. Réactivité des positions ortho et para phénoliques

IV.2.3. Réactivité relative des ortho et para méthylols

IV.2.4. Bilan

IV.3. MESURE DE L'ORIENTATION STRUCTURALE DES DIFFÉRENTES CLASSES DE CATALYSEURS

IV.3.1. Présentation

IV.3.2. Discussion des résultats

IV.3.3. Conclusion

IV.4. CONCLUSION GLOBALE

IV. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE

Les Novolaques les plus couramment synthétisées sont catalysées avec l'acide oxalique ou l'acide sulfurique. Elles sont décrites comme peu réactives, avec cependant une plus grande réactivité pour la résine synthétisée en présence d'acide sulfurique. A ce jour, aucune explication n'a été proposée pour justifier ces faibles réactivités.

Nous nous proposons de déterminer les réactivités relatives des positions ortho et para phénoliques, à partir des réactions, dans lesquelles interviennent les précurseurs à un, deux, et trois noyaux aromatiques.

IV.1. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR LES ACIDES SULFURIQUE ET OXALIQUE

IV.1.1. Présentation :

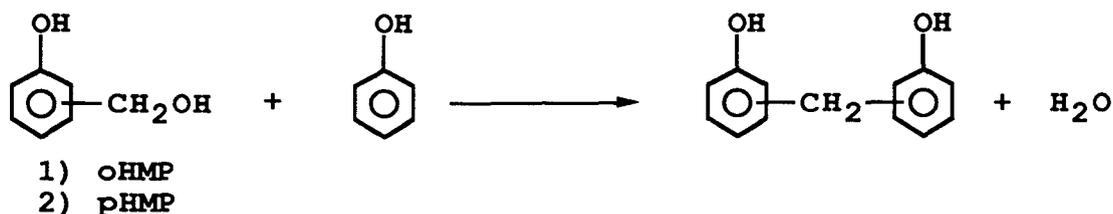
Les résines formophénoliques synthétisées en présence d'acide fort ont un branchement très complexe. De nombreux auteurs^{74, 75, 76, 77, 78}, ont essayé de mieux le comprendre par des études cinétiques sur la formation des précurseurs. Cependant, la réaction des dérivés méthylolés avec le phénol est décrite comme 10 à 40 fois plus rapide que l'addition du formol sur le phénol. Cette grande vitesse de réaction entraîne des erreurs dans la mesure des concentrations en dérivés méthylolés.

La méthodologie qu'ils ont choisie a été de s'écarter des conditions habituelles de synthèse d'une Novolaque (températures plus faibles, et $\text{pH} > 1$). L'utilisation de ces résultats pour des synthèses industrielles est alors difficile, car elle suppose l'existence de relations linéaires entre les différents paramètres.

M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC⁷⁹, après avoir fait la synthèse de ces travaux, décrivent ceux de L. M. YEDDANAPALLI et A. K. KURIAKOSE comme les plus proches des réalités industrielles. Le rapport des constantes de vitesse fournit les réactivités relatives des positions ortho et para phénoliques, mais aussi celles des méthylols (Figure 21).

D'après cette Figure, la fonction méthylol est plus réactive que le formol. On se propose d'étudier le système, en considérant que toutes les molécules d'o- et de p-hydroxyméthylphénol réagissent dès leur formation, avec une position ortho ou para phénolique. Cette approche va dans le même sens que le schéma réactionnel des Novolaques proposé par M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC (Schéma 1). L'équation ci-dessous (Schéma 18), représente la deuxième étape de ce Schéma.

Schéma 18 :

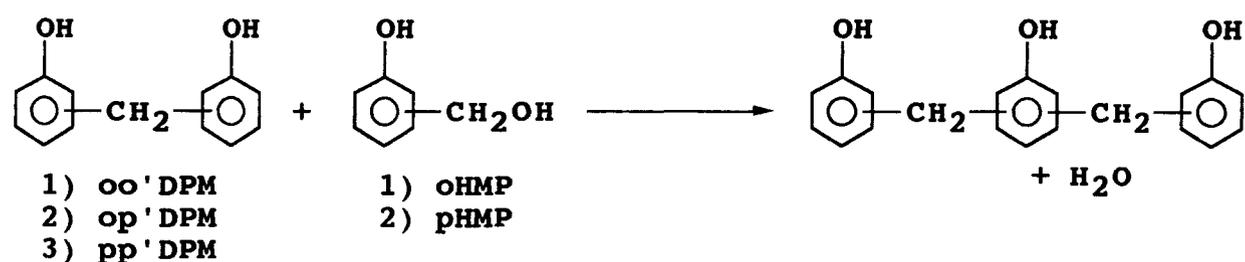


Si nous considérons deux instants donnés, le moment où le dérivé hydroxyméthylphénol est dans le milieu réactionnel, et le moment où il est totalement consommé, il existe une réactivité globale du noyau phénolique qui est représentative du système. Elle est liée aux proportions relatives des isomères du bisphénol F produits par la réaction du Schéma 18.

Pour vérifier que ces réactivités peuvent être généralisées à tous les oligomères de la résine, cette même démarche est appliquée à la formation des isomères à trois noyaux aromatiques.

Par l'intermédiaire des six réactions (Schéma 19), où chaque isomère du bisphénol F est mis à réagir avec l'o- ou le pHMP, les réactivités relatives des sites phénoliques des molécules à deux noyaux aromatiques sont déterminées.

Schéma 19 :



IV.1.2. Mesure de réactivités :

IV.1.2.1. Réactivités des positions ortho et para phénoliques :

IV.1.2.1.1. Par action des monométhylolphénols sur le phénol :

En milieu acide après moins d'une minute, l'oHMP a totalement disparu au profit de 67.6% d'op'DPM et 32.3% d'oo'DPM. Comme le phénol possède 2 sites libres ortho, le rendement moyen est de 16.2% pour une seule position ortho. Comparativement, la position para atteint un rendement de 67.6% à elle seule. Ce résultat est résumé sur la Figure 22.a .

Les réactivités relatives des sites libres ortho et para sont déduites de ces pourcentages. Un site libre para dans le phénol apparaît alors dans cette réaction 4,2 fois plus réactif qu'une position ortho, et ceci vis à vis d'un méthylol en ortho.

Pour la réaction du pHMP avec le phénol, le pHMP disparaît avec la même rapidité, au profit de 17.9% d'op'DPM et 82.1% de pp'DPM (Figure 22.b). Comme précédemment, la réactivité relative est déduite de ces pourcentages. Le site libre para dans le phénol est alors 9 fois plus réactif qu'un site ortho, lorsque le méthylol est substitué en para.

Finalement, en milieu acide fort, la position para du phénol est 4 à 9 fois plus réactive qu'une position ortho. Lorsque le méthylol est en para, son activité pour la position para du phénol est nettement plus marquée.

Ces résultats vont dans le sens des valeurs notifiées par M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC. Il convient maintenant de vérifier que les réactivités relatives des positions ortho et para phénoliques sont applicables aux autres oligomères de la résines.

IV.1.2.1.2. Par réaction entre les monométhylolphénols et chaque isomère du bisphénol F :

Chaque isomère du bisphénol F est mis à réagir avec l'o- puis le pHMP, en présence d'acide sulfurique. Après réactions, les milieux réactionnels sont analysés par HPLC, pour déterminer les proportions relatives des précurseurs à trois noyaux aromatiques. Le bilan de ces réactions est sous la forme d'un tableau en Annexe 5, accompagné des chromatogrammes d'analyse de chaque milieu réactionnel (Annexe 6.a, .b, .c).

Deux études réalisées par S. R. FINN, J. W. JAMES et H. G. PEER⁸⁰ par chromatographie sur couche mince décrivent les espèces majoritaires obtenues au cours de chacune de ces réactions. Leurs résultats sont rassemblés dans le Tableau 17, avec ceux de notre étude pour comparaison.

TABLEAU 17 : Corrélation de nos résultats avec ceux de S. R. FINN, J. W. JAMES et H. G. PEER :

REACTIONS	Étude de FINN et JAMES	Étude de PEER	Notre étude
R1 pHMP + pp'DPM	poppTPM	poppTPM	poppTPM
R2 pHMP + op'DPM	poppTPM trace de poopTPM	poppTPM	59,3 % poppTPM 33,3 % opopTPM 7,4 % poopTPM
R3 pHMP + oo'DPM	ooppTPM	ooppTPM	87,9 % ooppTPM 12,1 % ooopTPM
R4 oHMP + pp'DPM	ooppTPM	ooppTPM	ooppTPM
R5 oHMP + op'DPM	opopTPM>>> à oopoTPM et ooopTPM	-opopTPM> à oopoTPM >> à ooopTPM	48 % opopTPM 44 % oopoTPM 8 % ooopTPM
R6 oHMP + oo'DPM	oopoTPM	oopoTPM>>> à ooooTPM	74,8 % oopoTPM 25,2 % ooooTPM

L'ensemble de nos résultats sont globalement en bon accord avec les travaux de ces auteurs, qui ne possédaient pas de technique aussi performante que l'HPLC.

Ces pourcentages obtenus dans les réactions **R1** à **R6** sont maintenant utilisés pour calculer les réactivités relatives des positions ortho et para des isomères du bisphénol F (Figure 23). Les tendances générales observées précédemment sont confirmées, puisque la position para phénolique reste dans tous les cas 2 à 6 fois plus réactive qu'une position ortho.

Par ailleurs, sur les Figures 24 et 25, les chromatogrammes des 4 prélèvements analysés successivement, présentent l'évolution des milieux réactionnels **R2** : pHMP + op'DPM et **R5** : oHMP + op'DPM respectivement. Le prélèvement 1 correspond à l'analyse de l'isomère du bisphénol F à l'état fondu, le prélèvement 2 est l'analyse après addition du dérivé méthylolé, le prélèvement 3 est l'analyse du milieu réactionnel après l'ajout du catalyseur, le prélèvement 4 correspond au milieu réactionnel après 15 minutes de réaction.

Ces figures montrent que l'o- et le pHMP commencent à réagir thermiquement pour former un même produit : l'opopTPM. Ces résultats suggèrent deux remarques concernant la réactivité des produits mis en jeu. Tout d'abord, lors de la réaction **R5**, l'oHMP n'est pas consommé aussi rapidement que le pHMP dans la réaction **R2**, ce qui montre la plus forte réactivité d'un méthylol situé en para.

Ensuite si nous considérons les réactions **R5** : oHMP + op'DPM et **R6** : oHMP + oo'DPM (Figures 25 et 26), l'oHMP en présence d'oo'DPM a totalement disparu au troisième prélèvement contrairement au milieu réactionnel **R5**. L'oo'DPM est donc plus réactif en milieu acide que l'op'DPM. Cependant, la stœchiométrie est favorable à l'oo'DPM avec deux positions para libres contre 1 seule dans le cas de l'op'DPM.

Dans ces réactions de condensation, la substitution du méthylol en ortho ou en para de l'hydroxyle phénolique influence aussi la réactivité. La comparaison des résultats de la Figure 23, présente un para méthylol 6 à 9 fois plus réactif sur un site para phénolique alors qu'un ortho méthylol l'est seulement 3 à 4 fois. Le rapport de ces chiffres ne correspond pas à la réactivité relative des méthylols. Il est ici souhaitable de savoir, à quelle vitesse réagit un para méthylol par rapport à un ortho méthylol.

- FIGURES 24-25 -

Chromatogrammes HPLC des quatre prélèvements analysés successivement

- Figure 24 - milieu réactionnel R2 : pHMP +op'DPM

- Figure 25 - milieu réactionnel R5 : oHMP +op'DPM

Catalyseur : acide sulfurique

Figure 24 : pHMP +op'DPM

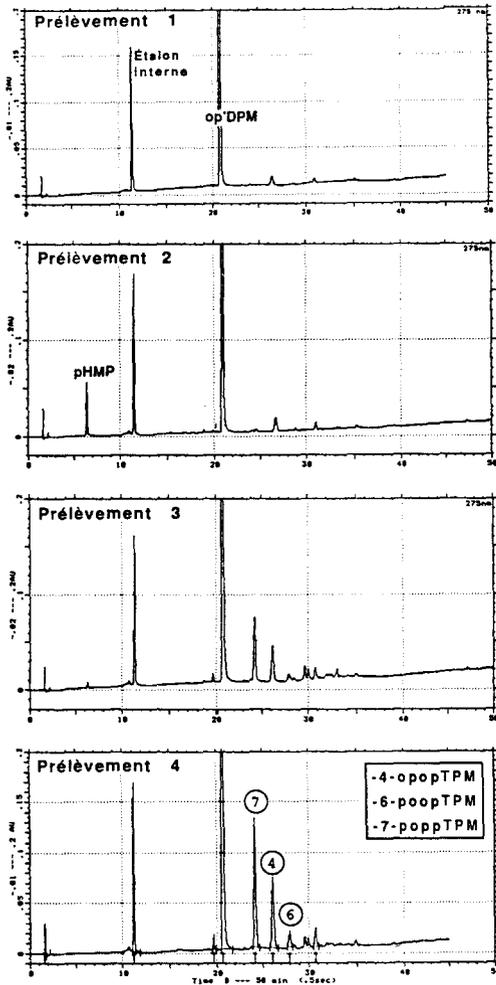
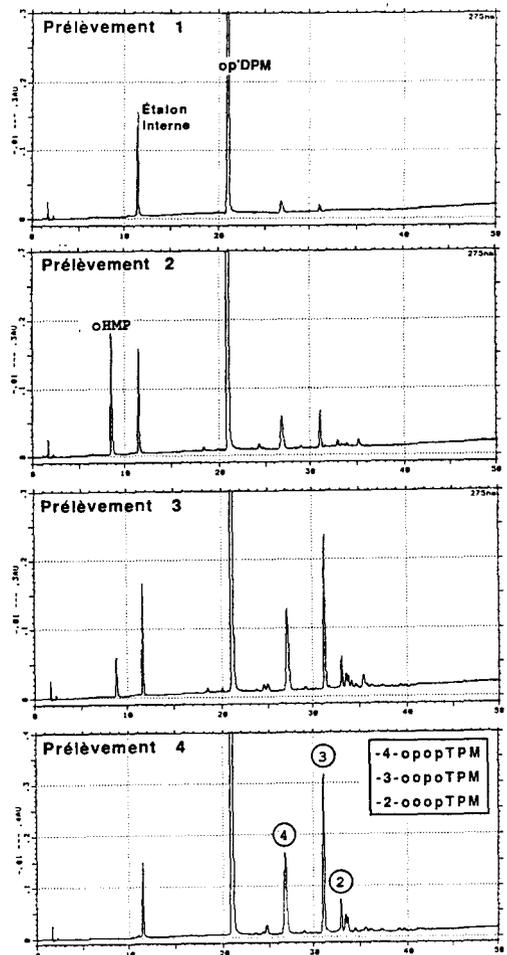


Figure 25 : oHMP +op'DPM



- Le prélèvement 1 correspond à l'analyse de l'isomère du bisphénol F à l'état fondu,
- le prélèvement 2 est l'analyse après addition du dérivé méthylolé,
- le prélèvement 3 est l'analyse du milieu réactionnel après l'ajout du catalyseur,
- le prélèvement 4 correspond au milieu réactionnel après 15 minutes de réaction.

- FIGURES 25-26 -

Chromatogrammes HPLC des quatre prélèvements analysés successivement

- Figure 25 - milieu réactionnel R5 : oHMP +op'DPM

- Figure 26 - milieu réactionnel R6 : oHMP +oo'DPM

Catalyseur : acide sulfurique

Figure 25 : oHMP +op'DPM :

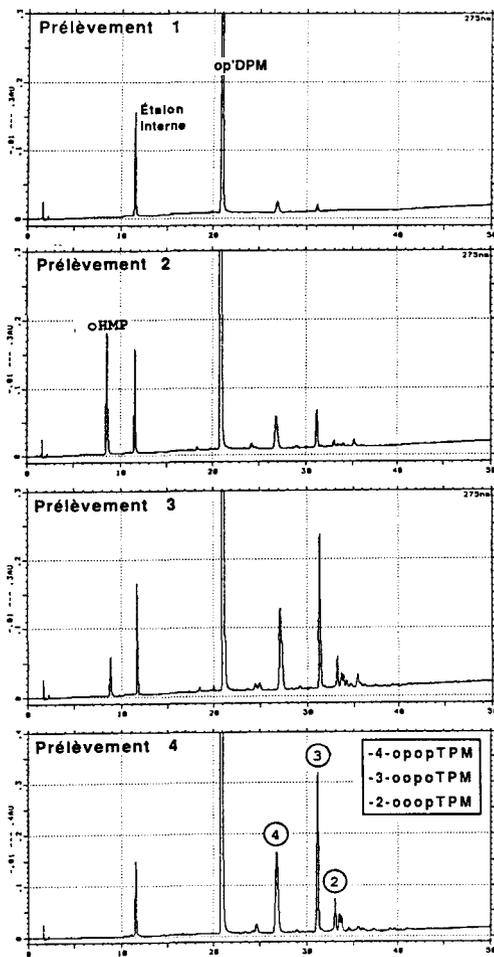
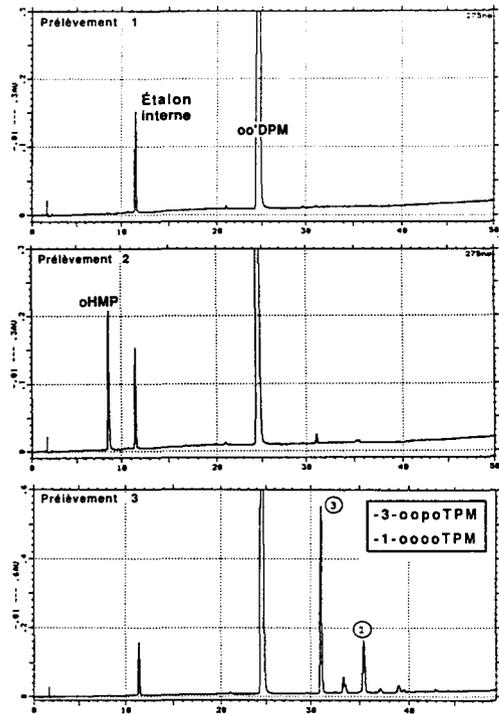


Figure 26 : oHMP +oo'DPM :



- Le prélèvement 1 correspond à l'analyse de l'isomère du bisphénol F à l'état fondu,
- le prélèvement 2 est l'analyse après addition du dérivé méthylolé,
- le prélèvement 3 est l'analyse du milieu réactionnel après l'ajout du catalyseur,
- le prélèvement 4 correspond au milieu réactionnel après 15 minutes de réaction.

IV.1.2.2. Réactivité des méthylols ortho et para phénoliques :

IV.1.2.2.1. Présentation

Les études précédentes présentent le méthylol en para comme plus réactif en milieu acide fort. M. I. ARANGUREN⁸¹ utilise une différence de réactivité de 2,5 entre ortho et para méthylol, pour modéliser l'évolution des précurseurs dans la synthèse d'une résine formophénolique. Par ailleurs, les constantes de vitesse relatées par M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC et exploitées par notre propre méthode de calcul, aboutissent à une différence de réactivité d'un facteur 6 entre les deux méthylols. Cet écart nous a incité à chercher une méthode plus fiable pour mesurer la véritable différence de réactivité.

La réaction en milieu sulfurique est trop rapide et rend difficile une mesure correcte des concentrations en précurseurs. En choisissant un catalyseur qui laisse le temps de suivre cette disparition, il est possible de mettre l'o- et le pHMP en compétition face au phénol. Les constantes de vitesse de disparition de ces deux molécules sont mesurées dans le cadre d'une cinétique d'ordre 1 (Annexe 7). Dans ce contexte, le rapport des deux constantes correspond à la réactivité relative des méthylols substitués en ortho et en para de l'hydroxyle.

Le comportement de multiples catalyseurs a été étudié dans la réaction de l'oHMP avec le phénol. Le plus adapté à cette étude cinétique s'avère être l'acide malonique. En effet, ce catalyseur facilite la mesure des concentrations en dérivés méthylolés dans un milieu acide avec des conditions acceptables de vitesse.

IV.1.2.2.2. Réaction catalysée par l'acide malonique :

Dans cette réaction, une plus rapide disparition du pHMP par rapport à l'oHMP est constatée. Les courbes $\ln([\text{oHMP}]/[\text{oHMP}]_0)$ et $\ln([\text{pHMP}]/[\text{pHMP}]_0)$ sont tracées en fonction du temps (Figure 27).

Le rapport des deux constantes de vitesses de disparition des réactifs, o- et pHMP est aussi le rapport des réactivités relatives des méthylols ortho et para par rapport au phénol. Celui-ci est égal à 7,6 . Concrètement, cela signifie que dans la réaction avec le phénol, la présence d'ions H^+ rend un méthylol en para 7,6 fois plus réactif qu'un méthylol en ortho.

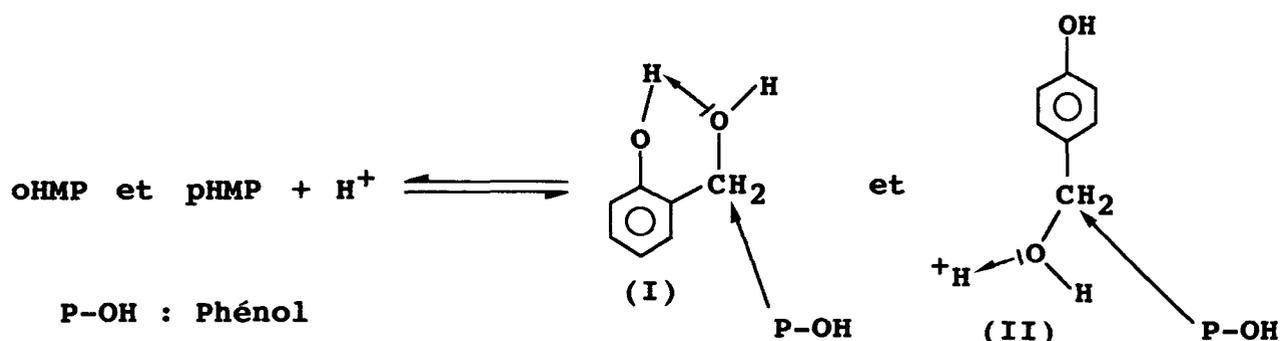
IV.1.2.2.3. Discussion du mécanisme de réaction :

Les réactivités sont différentes selon qu'un méthylol est en ortho ou en para d'hydroxyle phénolique. En milieu acide le para méthylol est 7 fois plus réactif que l'ortho méthylol envers les différentes positions du phénol. Cette valeur de réactivité va dans le même sens que celle fournit par la littérature (Figure 21).

Deux explications sont proposées pour interpréter cette différence de réactivité. Tout d'abord, un plus grand encombrement stérique du complexe activé du phénol avec l'oHMP ne favorise pas cette réaction.

L'autre explication est de dire que les doublets libres de l'oxygène forment une liaison hydrogène avec l'hydroxyle phénolique. Ils sont alors moins disponibles pour capter un proton du milieu et éliminer une molécule d'eau. Dans ce contexte, le para méthylol se déshydrate plus facilement en milieu acide (Schéma 20).

Schéma 20 :



IV.1.2.3. Conclusion :

La position para est en moyenne de 3 à 9 fois plus réactive en milieu acide fort. La forte réactivité de la position para phénolique est vérifiée tant au niveau du phénol que des isomères à deux noyaux aromatiques. Dès lors, il est possible d'admettre que ceci est vrai pour tous les oligomères de la résine.

Cette position para nettement plus réactive donne à la résine sa forte réactivité. Si elle n'est pas totalement consommée, il paraît concevable de mesurer la réactivité d'une Novolaque par l'intermédiaire de son taux de sites libres para.

Par ailleurs, cette forte réactivité en milieu acide entraîne lors de la synthèse industrielle d'une Novolaque, la disparition de presque tous les sites libres para. Le produit final est alors, lui, très peu réactif. Cette tendance est accentuée si la réaction du formol avec le phénol produit davantage de pHMP.

Il est donc souhaitable d'orienter en usine la consommation des sites ortho moins réactifs, et de disposer ainsi des sites para très réactifs pour la réticulation chez l'utilisateur final.

IV.1.3. Branchement des résines synthétisées en milieu acide :

IV.1.3.1. Introduction :

Les réactivités relatives qui viennent d'être calculées permettent d'expliquer partiellement la faible réactivité des résines synthétisées en milieu acide. Toutefois, le branchement des molécules de phénol dans ces résines formophénoliques reste difficile à représenter.

Pour mieux matérialiser ces résultats, une approche du branchement moléculaire de ces résines est proposée. Elle est basée sur l'ensemble des résultats obtenus avec les réactions modèles, mais s'appuie aussi sur des données de la littérature.

IV.1.3.2. Calculs "a priori" des taux de précurseurs à un, deux, et trois noyaux aromatiques :

IV.1.3.2.1. Principe :

Notre approche passe par la connaissance des constantes de vitesse de formation du p- et de l'o-hydroxyméthylphénol. En effet, l'o- et le pHMP par réaction avec les oligomères conditionnent le branchement futur de la résine.

L'o- et le pHMP sont formés au cours de la réaction du formol avec le phénol. Leurs taux relatifs sont tout d'abord calculés à partir des constantes de vitesse annoncées par la littérature. Ils sont ensuite comparés à des valeurs extrapolées d'un bilan de distillation des isomères du bisphénol F.

Finalement, ces taux relatifs d'o- et de pHMP sont reportés dans les réactions de formation des espèces à trois noyaux aromatiques.

IV.1.3.2.2. Formation des molécules d'hydroxyméthylphénol :

Dans la littérature, M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC⁸² confirment l'étude cinétique de L. M. YEDDANAPALLI et A. K. KURIAKOSE. Ils déterminent les constantes de vitesse dans le cadre d'une cinétique de pseudo-ordre 1, à $\text{pH} < 3$, en présence d'acide sulfurique à 80°C . Les constantes de formation de l'oHMP et du pHMP sont $k'o = 1,5 \cdot 10^{-5}$ et $k'p = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ respectivement. Il en résulte un taux $\text{oHMP/pHMP} > 1$. Si l'on considère 2 positions ortho sur le phénol, ceci revient à dire qu'il se forme pendant la synthèse d'une Novolaque, 62,5 % d'oHMP et 37,5 % de pHMP.

IV.1.3.2.3. Formation des molécules de bisphénol F et déduction des taux relatifs d'o- et de pHMP :

Lors de la préparation des isomères du bisphénol F, une résine à bas rapport molaire est soumise à une distillation poussée à son terme. Un bilan massique des résultats expérimentaux (cf. II.2.2.1) aboutit aux pourcentages relatifs de chaque isomère, notés E, F, G (Tableau 18).

TABLEAU 18 : Bilan massique en isomère du bisphénol F, obtenu par distillation d'une résine à bas rapport molaire :

Isomère	pp'DPM	op'DPM	oo'DPM
% en masse obtenu après distillation	31,7 (E)	49,7 (F)	18,6 (G)

Les deux réactions du p- ou de l'oHMP avec le phénol (Figure 22) fournissent respectivement des taux relatifs de pp'- et op'DPM, ou, d'op'- et oo'DPM (notés respectivement A, B, C, D).

La construction du modèle, à partir des valeurs expérimentales, est basée sur la synthèse de 100g d'isomères du bisphénol F avec comme réactifs, le formol et le phénol (Figure 28). Avec les valeurs A, B, C, D, E, F, G, les masses de bisphénol formées par l'intermédiaire de l'o- ou du pHMP sont calculées. En effet le pp'DPM est forcément formé par l'action du pHMP sur le phénol. De la même façon, l'oo'DPM est le produit de la réaction de l'oHMP avec le phénol. A l'aide d'une règle de trois, la masse d'op'DPM produite par les réactions de l'oHMP ou du pHMP avec le phénol est calculée.

Lorsque les masses de bisphénol sont additionnées, 38,6g proviennent de l'action du phénol sur le pHMP et 57,4g de l'action du phénol sur l'oHMP, soit un total de 96g contre 100g d'isomère du bisphénol comme valeur de départ. Un premier calcul effectué avec des valeurs approchées avait montré un rapide décalage entre le total et la valeur théorique (104g au lieu de 100g).

Ramené à des pourcentages, ceci correspond à 40% de pHMP formé contre 60% d'oHMP lors de la réaction formol + phénol. Ces valeurs sont très proches de celle de L. M. YEDDANAPALLI et A. K. KURIAKOSE déterminées par une méthode cinétique.

IV.1.3.2.4. Formation des molécules à trois noyaux aromatiques :

Les taux relatifs d'o- et pHMP produits au cours de la réaction du formol avec le phénol en milieu acide fort, sont respectivement de 60 et 40%, soient des taux de 3/5 et 2/5. Ces résultats sont maintenant utilisés pour déduire les quantités relatives de molécules à trois noyaux aromatiques formées par réaction de l'o- ou du pHMP avec un des isomères à deux noyaux aromatiques (Figure 29). Les calculs sont à nouveau effectués sur la base de 100g de bisphénol F au départ des réactions. Le bilan massique qui résulte de ce schéma réactionnel est présenté ci-dessous (Figure 30).

- FIGURE 30 -

Bilan massique du calcul "a priori " :

ooooTPM	①	→	2,8%
ooopTPM	②	→	2,4+0,9= 3,3%
oopoTPM	③	→	13,1+8,3= 21,4%
opopTPM	④	→	14,3+6,6= 20,9%
ooppTPM	⑤	→	19+6,5= 25,5%
poopTPM	⑥	→	1,5%
poppTPM	⑦	→	12,7+11,8= 24,5%

IV.1.3.3. Vérification expérimentale par la mesure des taux relatifs de précurseurs

IV.1.3.3.1. Présentation :

La synthèse d'une résine s'effectue par la lente addition du formol sur le phénol. Au début de la synthèse (bas rapport molaire), les molécules de formol s'additionnent sur le noyau phénolique pour former les précurseurs et constituer le branchement primaire des résines. La démarche décrite précédemment présente le chemin réactionnel le plus probable, et met en évidence la prépondérance de certains précurseurs.

La vérification expérimentale par une étude en HPLC des premiers stades de la synthèse d'une résine, nous a semblé appropriée pour éprouver la validité des hypothèses et des résultats obtenus (Tableau 18 et Figure 30). Par cette technique, les espèces majoritaires sont aisément identifiées puis quantifiées (cf. III.2).

IV.1.3.3.2. Par la synthèse d'une résine à bas rapport molaire :

Deux catalyseurs sont étudiés : l'acide sulfurique et l'acide oxalique. Des prélèvements, qui correspondent à des rapports molaires de 0,05 , 0,1 , 0,15 et 0,2 sont analysés par HPLC (Figure 31). Le résultat de ces analyses est ensuite traité par le programme informatique. Les résultats obtenus pour les précurseurs à deux noyaux aromatiques sont rassemblés dans le Tableau 19. Ils sont corrélés aux pourcentages de pp'-, op'- et d'oo'DPM utilisés dans le calcul "a priori ".

TABLEAU 19 : Évolution des taux relatifs en isomère du bisphénol F dans les premiers stades de la synthèse :

Catalyseur	Rm	% de chaque isomère du bisphénol F			% de sites libres para *
		pp'DPM	op'DPM	oo'DPM	
H ₂ SO ₄	0,05	33,1	49	17,9	21,6
	0,1	34,8	48,9	16,3	20,6
	0,15	36,8	47,7	15,5	20,1
	0,2	38,6	47,1	14,3	19,6
H ₂ C ₂ O ₄	0,05	28,5	51,2	20,3	22,9
	0,1	30,7	50,8	18,4	21,9
	0,15	32,9	50,6	16,5	21,1
	0,2	35	49,5	15,4	20,6
Valeur choisie pour le calcul "a priori "		31,7	49,7	18,6	***

* Pourcentage de sites libres para, mesuré par analyse HPLC à l'aide des précurseurs.

Une bonne corrélation existe entre les taux relatifs de chacun des isomères du bisphénol F, choisis pour modéliser le branchement, et les taux mesurés au stade initial de la synthèse (Rm = 0,05). Pour ce rapport molaire, la moyenne des résultats de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique aboutissent approximativement aux valeurs choisies pour notre approche.

L'évolution du pourcentage, d'un Rm de 0,05 à 0,2 , est de l'ordre de 5 à 7%, pour les isomères du bisphénol F, avec un accroissement du taux de pp'DPM et une diminution du taux d'oo'DPM. Dans le cas des isomères à trois noyaux aromatiques, la variation pour les 4 rapports molaires étudiés est beaucoup moins significative, de l'ordre de 2 à 3% (Tableau 20). Cependant, le phénomène est plus marqué pour deux des sept isomères. Il s'agit du poppTPM dont la proportion croit, et de l'ooooTPM qui décroît. Les pourcentages obtenus pour les autres isomères restent relativement stables.

Ces évolutions en sens opposé peuvent être expliquées par la plus forte réactivité de la position para en milieu acide, qui entraîne la réaction des molécules qui possèdent un site libre para (oo'DPM, ooooTPM), et l'accumulation des molécules qui n'en possèdent pas (pp'DPM, poppTPM).

Cette étude sur les taux relatifs de précurseurs dans les premiers stades de la synthèse montre globalement une baisse du taux de sites libres para lorsque le Rm augmente. Cette évolution en milieu acide confirme la forte réactivité des sites para qui disparaissent au cours de la synthèse, et annonce une baisse de réactivité de la résine lorsque le rapport molaire va augmenter.

Notre approche du branchement a montré précédemment, que dans une résine synthétisée en milieu acide, les précurseurs à trois noyaux aromatiques sont représentés par quatre molécules pour un total de 92%. Cette tendance générale est respectée, puisqu'expérimentalement, ces molécules correspondent à un total de 85% en moyenne (Tableau 20).

TABLEAU 20 : Évolution des taux relatifs moyens en isomères à trois noyaux aromatiques dans les premiers stades de la synthèse :

	popp TPM	opop TPM	oopp TPM	poop TPM	oopo TPM	ooop TPM	oooo TPM
catalyseur H₂C₂O₄	de 24 à 26	21	19,5	4,4	18	6,5	de 6,4 à 5
catalyseur H₂SO₄	de 27 à 30	20	20	4	16,5	5,5	de 5 à 4*
Résultat calculé	24,5	20,9	25,5	1,5	21,4	3,3	2,8

* Valeurs qui ne tiennent pas compte de la manipulation à Rm=0,05.
 - Résultats exprimés en %.
 - Les résultats écrits sous la forme : de 24 à 26, sont respectivement les résultats obtenus pour un Rm : de 0,05 à 0,2.

En prenant les valeurs individuellement, des différences importantes existent pour l'ooppTPM ou l'oopoTPM, mais aussi pour les espèces qui sont davantage branchées en ortho. Ces calculs "a priori" ont nécessité plusieurs approximations dont peuvent provenir les différences : approximations sur les taux initiaux d'o- et de pHMP formés, mais aussi sur les pourcentages de molécules à trois noyaux aromatiques déterminés à une température de 120°C.

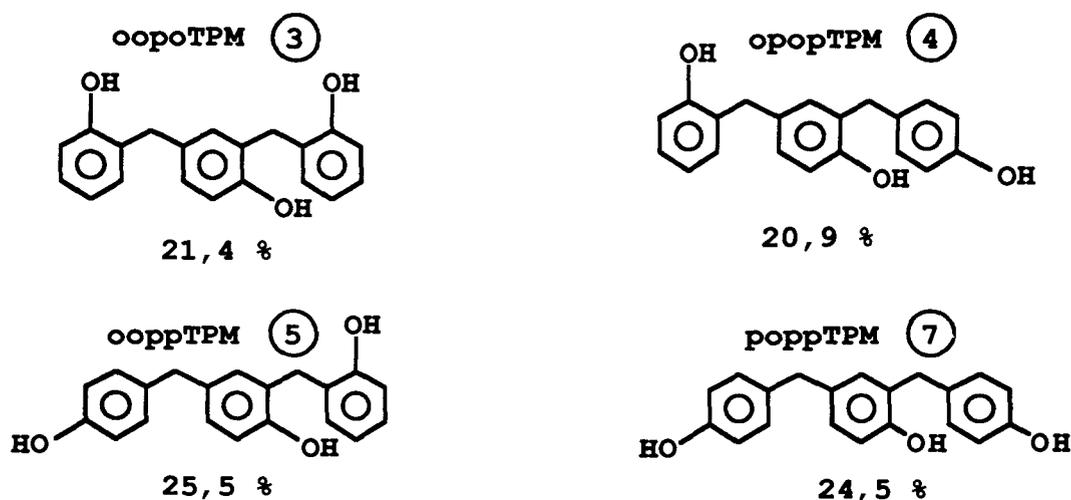
Malgré tout, il nous semble que globalement, une bonne corrélation est observée entre les résultats expérimentaux et les valeurs fournies par les calculs.

IV.1.3.4. Modèle de branchement dans les résines synthétisées en milieu acide

IV.1.3.4.1. Branchement défini par les précurseurs :

Dans le bilan de la Figure 30, quatre espèces à trois noyaux aromatiques apparaissent comme majoritaires dans notre calcul "a priori" avec un total de 92% :

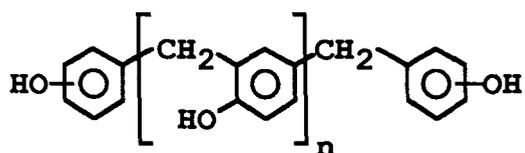
Schéma 21 :



En apparence, ces quatre isomères n'ont aucun point commun.

Cependant, l'observation du noyau central de chacune de ces molécules montre un attachement ortho-para ponté du cycle aromatique. Si ce modèle de branchement est transposé à l'ensemble de la résine, la structure globale d'une résine synthétisée en présence d'acide sulfurique est globalement décrite par le Schéma 22.

Schéma 22 :



M. I. ARANGUREN⁸³ utilise les réactivités relatives des positions ortho et para phénoliques publiées par M. F. DRUMM et LEBLANC⁸⁴, pour modéliser de manière informatique l'évolution des espèces prédominantes dans la préparation d'une Novolaque. Sa conclusion rejoint le résultat de notre calcul "a priori", puisqu'il décrit les chaînes polyaromatiques comme étant constituées d'une majorité de cycles phénoliques branchés en positions ortho et para. Il ajoute que des rapports molaires élevés, supérieurs à 0,8, associés à des conditions sévères de réactions, entraînent la réticulation du système par réaction des sites internes (sites actifs situés à l'intérieur des chaînes phénoliques en opposition aux sites externes qui se situent en bout de chaînes).

Cependant l'auteur n'a pas vérifié ce résultat expérimentalement. Notre démarche est différente, puisqu'elle va consister à essayer de valider cette modélisation.

IV.1.3.4.2. Par analyse quantitative en RMN du ¹³C :

Le système ortho-para branché du Schéma 26 est caractérisé par un nombre de sites libres para restreint, qui se limite aux sites externes. En RMN du ¹³C, deux bandes parfaitement résolues à 115 et 121 ppm sont attribuées respectivement au CH ortho et au CH para. L'analyse quantitative en RMN du ¹³C d'une résine synthétisée en milieu acide doit permettre, par l'intégration relative de ces deux massifs, de confirmer ou d'infirmer cette structure.

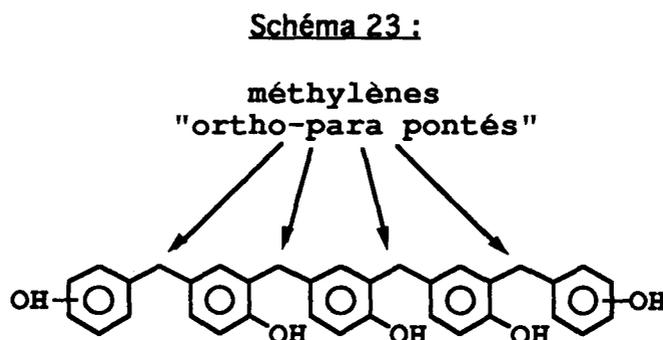
Deux résines de rapport molaire initial de 0,72 sont étudiées par RMN du ¹H et du ¹³C quantitatif. La longueur moyenne des chaînes et le pourcentage de sites libres para sont mesurés (Tableau 21).

TABLEAU 21 : Mesure par RMN de la longueur moyenne de chaîne et du taux de sites libres para pour deux résines modèles :

	Résine catalysée oxalique	résine catalysée sulfurique
Longueur moyenne de chaîne *	5,6	5,1
% de sites libre para	13,8	13,3

* La longueur moyenne de chaîne est déterminée à partir de la RMN du ¹H de la résine considérée.

Si la chaîne moléculaire moyenne est constituée de 5 chaînons, elles possèdent alors 15 sites ortho et para (10 ortho et 5 para). Selon la molécule modèle du Schéma 23, quatre ponts méthylènes occupent alors 4 positions ortho et 4 positions para.



Par conséquent, il reste comme sites libres, 6 positions ortho est une position para soit 14,2% de site libre para. Dans le cas d'une chaîne à 6 chaînons, le même calcul aboutit à un taux de sites libres para de 12,5%. Ces deux valeurs encadrent parfaitement les résultats expérimentaux du tableau ci-dessus et confirment la validité du schéma 23.

IV.1.4. Conclusion :

Par l'intermédiaire d'un ensemble de réactions simples, qui mettent en jeu les précurseurs à un, deux et trois noyaux aromatiques, une structure globale de la résine est proposée. Des expériences RMN, et les analyses HPLC, à différents stades de la synthèse d'une résine, tendent à démontrer le bien fondé des approximations et valident notre approche.

Les conséquences sur le branchement sont importantes, puisqu'il est maintenant possible d'affirmer qu'une résine formophénolique catalysée en milieu acide fort est principalement constituée d'une succession de noyaux phénoliques "ortho-para pontés". Ce mode de branchement amène un faible taux de sites libres para et explique la faible réactivité des résines fabriquées en milieu acide. Si les rapports molaires sont plus élevés, supérieurs à 0,8, des sites libres ortho réagissent et réticulent le système. Dans ce cadre, notre approche n'est plus valable.

Finalement, par cette démarche qui se vérifie expérimentalement, le schéma réactionnel des Novolaques, décrit par M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC, se trouve homologué. De plus, les réactions modèles confirment ici leurs aptitudes à prédire le branchement final d'une résine. Ces bons résultats nous incitent à mesurer l'effet de plusieurs catalyseurs, susceptibles d'être employés lors de la synthèse de résines formophénoliques.

IV.2. SYSTÈMES CATALYSÉS PAR L'ACÉTATE DE ZINC :

IV.2.1. Introduction :

Dans une résine, les positions les plus réactives sont les positions para. Dans la littérature, les résines qui possèdent le plus de positions para libres sont appelées les résines "ortho". Elles sont synthétisées en présence de sel de métaux bivalents, tel que l'acétate de zinc, catalyseur le plus utilisé industriellement.

Les réactions modèles sont maintenant employées pour mesurer l'effet ortho directeur de l'acétate de zinc, mais aussi la réactivité relative des méthylols ortho et para substitués dans un tel système.

IV.2.2. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :

IV.2.2.1. Par action des monométhylolphénols sur le phénol :

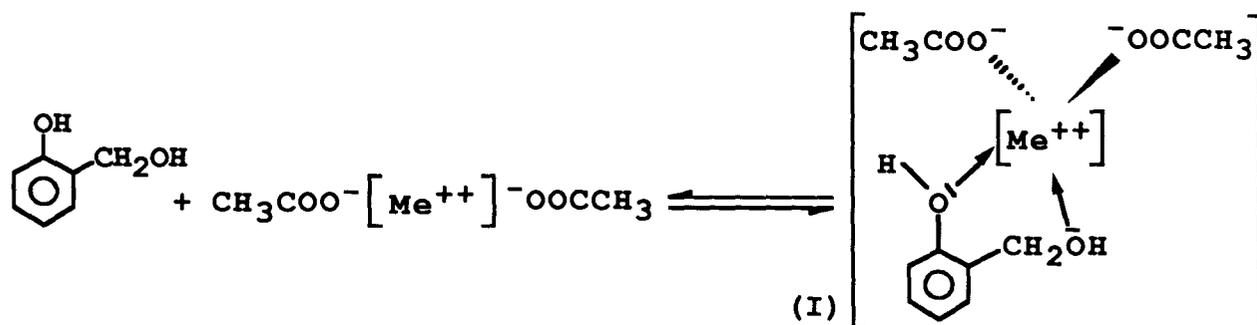
Lorsque l'oHMP est mis à réagir avec le phénol, la position para du phénol en présence d'acétate de zinc est tout aussi réactive que la position ortho (Figure 32.a). Cette constatation va à l'encontre de l'effet fortement ortho directeur décrit par la littérature.

A la fin de la réaction du pHMP avec le phénol dont le bilan est décrit par la Figure 32.b, une forte différence existe dans les proportions de bisphénol F obtenues, 86,3% de pp'DPM contre 13,7% d'op'DPM. Ce résultat est inattendu dans le cas d'un catalyseur ortho directeur, et, en contradiction avec les descriptions de la littérature^{85, 86, 87} qui prédisent dans la réaction du phénol avec le formol, un effet para directeur à faible température et seulement en milieu très acide ($\text{pH} < 1$). Comme le pHMP ne fait pas partie des précurseurs formés dans la réaction du formol avec le phénol en présence d'acétate de zinc, cet effet n'apparaît pas lors de la synthèse d'une résine.

IV.2.2.2. Discussion sur le mécanisme de réaction :

Une telle orientation signifie que le pHMP réagit avec le phénol par un mécanisme différent de celui de l'oHMP. Il est probable que la proximité du méthylol et de l'hydroxyle phénolique dans l'oHMP favorise un intermédiaire réactionnel dont la structure est proche d'un complexe avec l'ion métallique bivalent (Schéma 24). Cet état de transition entraîne une approche des réactifs (formol ou phénol) en ortho, et peut expliquer en partie l'effet ortho directeur de certains métaux⁸⁸.

Schéma 24 :



Me⁺⁺ : métal bivalent

Remarque : L'intermédiaire réactionnel chélaté (I) a une conformation tétraédrique dans le cas où l'ion métallique est le zinc.

Lors de la réaction du pHMP avec le phénol, un taux élevé de pp'DPM (86,3%) laisse penser que le zinc joue le rôle d'acide de Lewis. Si c'est le cas, le zinc agit aussi comme un acide de Lewis dans la réaction de l'oHMP avec le phénol, ce qui expliquerait la forte proportion d'op'DPM : 36% (Figure 32.a).

IV.2.2.3. Conclusion :

Globalement, ces résultats mettent en évidence la dualité entre deux mécanismes en présence d'acétate de zinc, l'un par complexation, l'autre par acidité de Lewis. Des auteurs comme H. S. LILLEY et H. G. PEER avaient déjà envisagé l'existence de plusieurs mécanismes selon la zone de pH du milieu réactionnel.

IV.2.3. Réactivité relative des ortho et para méthylols :

IV.2.3.1. Présentation:

Dans la partie précédente (cf. IV.1.2.2), les réactivités relatives des méthylols ortho et para sont déterminées en présence d'acide malonique : le para méthylol est 7 fois plus réactif que l'ortho méthylol envers les différentes positions du phénol. Avec un catalyseur comme l'acétate de zinc, il est intéressant d'observer comment évolue cette tendance.

IV.2.3.2. Réaction catalysée par l'acétate de zinc :

L'ortho et para méthylolphénol sont mis à réagir en compétition avec le phénol dans le cadre d'une cinétique d'ordre 1 (Annexe 7). La température est de 100°C avec l'acétate de zinc comme catalyseur. L'évolution de la concentration des dérivés méthylolés est suivie par analyse HPLC. Les courbes $\ln([oHMP]/[oHMP]_0)$ et $\ln([pHMP]/[pHMP]_0)$ sont tracées en fonction du temps. Ces courbes qui montrent la disparition de l'oHMP et du pHMP, sont présentées sur la Figure 33.

Les deux constantes de vitesse mesurées en présence d'acétate de zinc sont proches. Le rapport de ces deux constantes décrit l'ortho méthylol comme 1,3 fois plus réactif que le para méthylol. La tendance du paraméthylol, 7 fois plus réactif, est ici totalement inversée. Ce résultat renforce un mécanisme dans lequel les deux hydroxyles voisin de l'oHMP joue un rôle fondamental, semblable à celui du Schéma 28.

Les résultats obtenus par les réactions modèles avec comme catalyseurs, l'acide malonique, l'acétate de zinc ou l'acide sulfurique sont rassemblés dans le Tableau 22 ci-dessous.

TABLEAU 22: Résultats obtenus dans la réaction de compétition de l'o- et du pHMP avec le phénol, en présence de différents catalyseurs :

RÉACTION en compétition	Catalyseur	% oo'DPM	% op'DPM	% pp'DPM	Constante de vitesse*10 ⁴
oHMP + phénol	acétate de zinc	64,1	35,9	***	141 min ⁻¹
pHMP + phénol	acétate de zinc	***	13,7	86,3	105 min ⁻¹
oHMP + phénol	acide malonique	33	67	***	486 min ⁻¹
pHMP + phénol	acide malonique	***	23	77	3680 min ⁻¹
oHMP + phénol	acide sulfurique	32,4	67,6	***	non mesurable
pHMP + phénol	acide sulfurique	***	17,9	82,1	non mesurable

IV.2.4. Bilan :

Les réactivités relatives des méthylols en ortho et en para du noyau phénolique sont différentes selon le catalyseur utilisé. En milieu acide, un para méthylol apparaît comme 7 fois plus réactif, alors qu'en présence d'acétate de zinc ($\text{pH} > 4$), l'ortho méthylol est légèrement plus actif. Ces valeurs de réactivité sont en accord avec celles trouvées dans la littérature par des mesures cinétiques.

Ces résultats nous confortent davantage dans l'existence d'une dualité entre les mécanismes de type ioniques, avec une participation active des ions H^+ ou d'acide de Lewis, et, les mécanismes non ioniques, dans lesquelles la formation des intermédiaires réactionnels est facilitée par la proximité de $-\text{OH}$ et de $-\text{CH}_2\text{OH}$.

D'autre part, nous constatons que ces réactions modèles permettent de mesurer l'impact d'un catalyseur sur le branchement. Par conséquent, il est intéressant de les utiliser pour caractériser différentes classes de catalyseurs.

IV.3. MESURE DE L'ORIENTATION STRUCTURALE DES DIFFÉRENTES CLASSES DE CATALYSEURS :

IV.3.1. Présentation :

Le rôle du catalyseur est d'accélérer le processus de synthèse tout en étant régénéré à chaque cycle réactionnel. Il a pour autre effet d'influencer le branchement des chaînes polyaromatiques.

Dans la synthèse d'une résine formophénolique, le catalyseur fixe le pH du milieu réactionnel. Il est alors possible de le classer sur une échelle (Figure 34). D'après les données bibliographiques, trois zones distinctes sont recensées :

- 1 - $\text{pH} < 4$,
- 2 - $4 < \text{pH} < 7$,
- 3 - $\text{pH} > 7$,

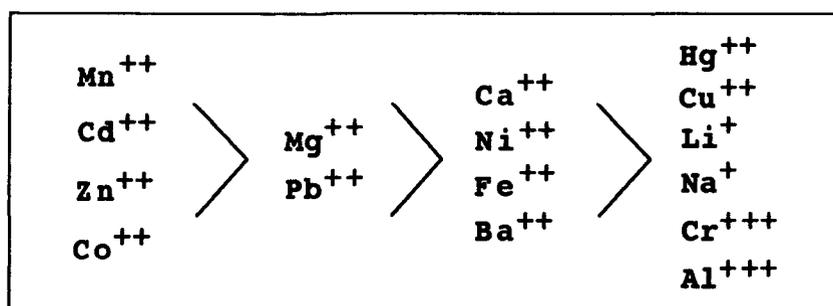
Les vitesses de réactions dans la première zone sont nettement plus grandes que celles des deux autres zones, avec une réaction de condensation qui s'effectue préférentiellement en para. La deuxième zone de pH est décrite comme celle qui favorise la formation des ponts méthylènes ortho-ortho' et aboutit à des résines plus réactives. La troisième zone correspond aux pH de synthèse des Résols.

Dans la littérature, l'étude de l'orientation structurale des catalyseurs dans les Novolaques ortho a donné lieu à deux approches différentes. La première approche selon D. A. FRASER et Col.⁸⁹, a eu pour objet de comparer de multiples catalyseurs sur la base de descriptions qualitatives des résines (taux de gel et temps de "cuisson").

Dans cette étude empirique, trop de paramètres interagissent et ne permettent pas de discerner l'impact réel du catalyseur. Aucune approche chimique de la réactivité n'a été faite, avec par exemple, une mesure du taux de ponts ortho-ortho', qui a priori est plus représentative de la réactivité d'une résine. Cette étude a cependant le mérite de décrire des tendances générales quand à l'impact des ions métalliques sur la synthèse des résines formophénoliques.

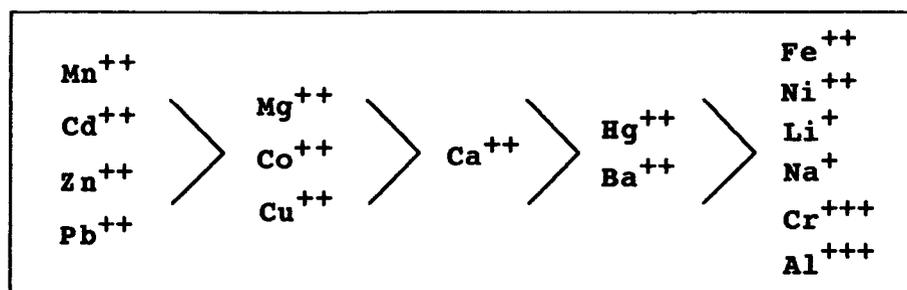
D. A. FRASER et Col. ont classé les ions métalliques qui favorisent l'ortho substitution (décroissant de gauche à droite sur la Figure 35.a). Ils soulignent l'absence de corrélation entre ce classement et la disponibilité à complexer :

- FIGURE 35.a -



Un deuxième classement tient compte de la cinétique de la réaction et du taux de condensation (décroissant de gauche à droite sur la figure 35.b) :

- FIGURE 35.b -



D. A. FRASER et Col. concluent que seuls les ions métalliques bivalents orientent en ortho et que la structure n'est pas affectée par, la concentration de catalyseur, la formule chimique de l'anion, le moment magnétique, le rayon atomique du cation métallique, et le temps de réaction.

L'approche de H. G. PEER⁹⁰ a consisté à étudier la réaction du phénol avec le formol, en présence de multiples catalyseurs, en observant la proportion formée de chaque précurseur. Tout d'abord, il s'est intéressé aux hydroxydes de métaux de transition, qui ont une plus forte tendance à former des complexes, et qu'il décrit comme les intermédiaires probables dans l'état de transition. Pour les composés suivant, il a montré l'augmentation du rapport : ortho/para, lorsque les hydroxydes sont dans la séquence suivante :



De plus, il a mis en évidence l'effet ortho directeur de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et a prouvé que l'acide borique est extrêmement sélectif dans la réaction d'hydroxyméthylation du phénol et oriente l'addition du formol en ortho. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de FRASER.

Finalement, H. G. PEER confirme les effets ortho directeurs des métaux bivalents de la Figure 35.a, et plus particulièrement ceux de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$ qui agissent autant dans la réaction de formation de l'oHMP que celle de l'oo'DPM.

Ces différentes approches de la littérature sur la réaction du formol avec le phénol restent globales et ne permettent pas de distinguer comment un catalyseur agit dans le milieu réactionnel.

Notre approche consiste à dissocier la synthèse d'une résine formophénolique en deux réactions parfaitement distinctes, mais qui interagissent en permanence :

- la réaction d'addition du formol sur le noyau phénolique pour former les dérivés méthylolés,
- et la réaction de condensation des méthylols avec les noyaux phénoliques.

Précédemment, il a été prouvé, que les réactions modèles de condensation de l'oHMP et du pHMP avec le phénol peuvent être employées pour apprécier l'orientation structurale d'un catalyseur.

L'oHMP est décrit dans la littérature comme le produit majoritaire formé lors de la synthèse de résine ortho. Aussi, c'est avec l'aide de la réaction modèle de l'oHMP sur le phénol, que nous avons entrepris de mesurer les effets ortho directeurs de plusieurs catalyseurs.

Dans cette réaction, les isomères du bisphénol F, l'oo'- et l'op'DPM mais aussi dans certain cas des molécules à trois noyaux aromatiques sont formées. Les quantités relatives de chacun de ces produits sont proportionnelles à l'activité du catalyseur. L'influence de ces catalyseurs est alors mesurée à l'aide des grandeurs suivantes, le taux d'isomère oo'- et op'DPM, le taux d'ortho substitution calculé à partir des molécules à deux et à trois noyaux aromatiques, et la constante de vitesse de la réaction (Annexe 7).

Des acides minéraux et organiques, et des acétates de métaux bivalents sont testés comme catalyseurs dans cette réaction modèle. Les hydroxydes de métaux bivalents, très peu solubles dans le mélange de phénol et d'oHMP, n'ont pas été étudiés ici.

IV.3.2. Discussion des résultats :

IV.3.2.1. Les acides minéraux :

(Tableau de la Figure 36, exemple de chromatogrammes en Annexe 8.a)

Pour les acides forts, la réaction est presque instantanée avec des taux de formation du bisphénol F formés qui se situent pour la plupart autour de 90%. L'ortho substitution représentée par le taux d'oo'DPM, oscillent entre 30 et 35% .

Avec l'acide borique, un acide beaucoup plus faible, le taux d'oo'DPM est proche de 40%, mais à des vitesses 1000 fois inférieures. Ce catalyseur fournit un faible taux d'ortho condensation malgré l'existence d'un important effet ortho directeur dans la réaction d'addition du formol sur le phénol (H. G. PEER 1960).

D'autres pics apparaissent dans les chromatogrammes, mais à des taux relativement faibles, de 10 à 15% , c'est la raison pour laquelle nous n'en tiendrons pas compte.

IV.3.2.2. Les acides organiques :

(Tableau de la Figure 37, chromatogramme en Annexe 8.b)

Trois catalyseurs, dont les valeurs de pKa sont inférieures ou égales à 2, génèrent des réactions de condensation extrêmement rapides mais à très faible taux d'oo'DPM (entre 30 et 32%). Lorsque le pKa augmente, le taux d'oo'DPM approche les 40% avec cependant un pourcentage de sous produits qui s'amplifie. Mais, en aucun cas, le taux d'oo'DPM, représentatif du taux d'ortho condensation, n'est supérieur à 40% en présence d'acide organique.

IV.3.2.3. Acétates de métaux bivalents :

(Tableau de la Figure 38.a, exemple de chromatogrammes en Annexe 8.c).

L'utilisation des sels d'acides carboxyliques augmente la solubilité du catalyseur dans le milieu réactionnel. Le phosphate de zinc est peu soluble en milieu phénolique. Utilisé comme catalyseur, il engendre des réactions très lentes.

Dans le cas des acétates de métaux bivalents, le taux d'isomère du bisphénol F (% DPM), produit par la réaction de l'oHMP sur le phénol, oscille entre 30 et 60%.

L'exception vient de l'acétate de zinc qui fournit un taux de 80%, ce qui laisse présager une plus faible polydispersité lorsqu'une résine sera synthétisée en présence de ce sel métallique. Ce même catalyseur a une constante de vitesse $k=0.0141 \text{ min}^{-1}$ qui génère une réaction plus rapide que certain acide faible (acide borique ou adipique).

L'acétate de cadmium, de cobalt, de manganèse, et de magnésium avec des pourcentages d'oo'DPM qui vont de 70 à 85%, sont des catalyseurs nettement plus ortho directeur. Cependant, la cinétique de réaction est assez défavorable.

Cette première exploitation réalisée à partir des précurseurs à deux noyaux aromatiques ne prend pas en compte les autres pics du chromatogramme. En effet dans certain cas, ils ne peuvent pas être négligés, étant donné leurs fortes proportions, de 50 à 70% par rapport aux isomères du bisphénol F (Figure 38.a). Un deuxième traitement des données est effectué mais cette fois-ci en tenant compte des molécules à trois noyaux aromatiques formées au cours de la réaction (Figure 38.b). Le taux d'ortho condensation est calculé, et les métaux sont classés par effet ortho directeur décroissant de gauche à droite :

Taux d'ortho condensation

Co > Mg > Cd > Mn > Zn > Pb > Ca > Hg > Ba

L'effet ortho directeur déjà observé au premier stade de la synthèse par le taux élevé d'oo'DPM, se trouve confirmé dans le deuxième stade par les isomères à trois noyaux aromatiques. Cette tendance laisse penser que le branchement des oligomères est semblable à celui des précurseurs à deux et trois noyaux aromatiques. Par conséquent, apprécier le branchement d'une résine formophénolique par ces précurseurs est une approche acceptable.

Un métal fortement ortho directeur est ici le cobalt avec un pourcentage d'ortho condensation de 91,5%. Mais comme le montre le classement ci-dessous, l'inconvénient de ce catalyseur est la faible vitesse de condensation, qui au moment de la synthèse d'une résine se traduira par une baisse de rendement.

Vitesse de réaction

Zn > Cd > Mg > Pb > Mn > Co > Ba > Hg > Ca

Aucun lien ne semble exister entre la masse atomique ou le remplissage électronique du métal et l'effet ortho directeur des métaux bivalents. Actuellement, cet effet ortho directeur est expliqué par un état de transition sous forme de complexe entre l'oHMP et l'ion métallique.

IV.3.3. Conclusion :

Pour des acides organiques ou minéraux, la tendance reste la même avec un taux d'oo'DPM qui ne dépasse jamais 40 %. Ceci tend à montrer qu'en milieu acide, il n'est pas possible de synthétiser des résines qui soient davantage ortho-branchées.

D. A. FRASER et Col. avaient proposé des familles de métaux bivalents qui orientent la substitution en ortho. Nous avons affiné ce classement et nous présentons ci-dessous, leur propre aptitude à l'ortho condensation (force décroissante de gauche à droite). Elles coïncident globalement avec celles de la Figure 35.a .

Taux d'ortho condensation

Co > Mg > Cd > Mn > Zn > Pb > Ca > Hg > Ba

Ce classement peut être mis en corrélation avec celui des vitesses de condensation :

Vitesse de réaction

Zn > Cd > Mg > Pb > Mn > Co > Ba > Hg > Ca

Finalement, les résultats déduits des réactions modèles permettent de caractériser chaque catalyseur par son influence sur le branchement des noyaux phénoliques. L'utilisation des réactions modèles est donc confortée.

IV.4. CONCLUSION GLOBALE:

Les réactions modèles ont mis en évidence une position para de 3 à 9 fois plus réactive en milieu acide fort. Cette forte réactivité s'est vérifiée tant au niveau du phénol que des isomères à deux noyaux aromatiques. Dès lors, nous avons admis que ceci est probablement vrai pour tous les oligomères de la résine.

Tous les résultats fournis par les synthèses orientées, sont reportés dans un calcul "*a priori*". Cette démarche tend à démontrer que la structure moléculaire d'une résine synthétisée en milieu acide fort est une succession de noyaux phénoliques "ortho-para pontés". Des expériences RMN et des analyses HPLC, à différents stades de la synthèse d'une résine, confirment ce branchement.

Cette structure amène un faible taux de sites libres para et explique par conséquent, la faible réactivité des résines fabriquées en milieu acide.

Les réactions modèles ont montré ici une grande fiabilité pour prédire le branchement. Ces bons résultats nous ont encouragé à les utiliser pour étudier l'impact réel d'un catalyseur sur la structure des précurseurs et donc de la résine. Cette étude a abouti à un classement individuel des métaux les plus ortho directeurs. D. A. FRASER et Col. avait déjà réalisé un classement similaire mais sans distinguer les métaux entre eux.

V. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE A RÉTICULATION RAPIDE

V.1. RÉACTIVITÉ DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES

V.1.1. Introduction

V.1.2. Processus de réticulation de la résine

V.1.3. Quantification de la réactivité

V.2. TECHNIQUES UTILISÉES POUR ACCÉLÉRER LA RÉTICULATION

V.2.1. Introduction

V.2.2. Par la synthèse de résines ortho

V.2.3. Autres méthodes utilisées

V.3. ÉTUDE DES RÉSINES ORTHO

V.3.1. Introduction

V.3.2. Branchement dans les résines ortho

V.3.3. Influence des différents paramètres de synthèse

V.4. SYNTHÈSE RAPIDE DE RÉSINE ORTHO

V.4.1. Présentation

V.4.2. Synthèse rapide de résine ortho

V.5. CONCLUSION

V. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE A RÉTICULATION RAPIDE :

Pour permettre la réticulation, la résine formophénolique est mélangée à de l'hexaméthylènetétramine (10 à 15%) pour former une poudre à mouler encore appelée composé de résine. Cette poudre est thermodurcie à 150-180°C et permet d'obtenir un matériau mécaniquement très résistant. Cependant, le temps de "cuisson" reste long, de deux à trois minutes, ce qui ralentit la production des pièces moulées.

Dans ce contexte, il existe une demande importante de résines qui réticulent plus rapidement. Ce besoin s'est traduit par l'apparition de nombreux procédés qui accélèrent la réticulation et font l'objet de brevet.

Après avoir déterminé la nature des métaux les plus ortho directeurs, nous allons chercher à mieux comprendre le branchement dans les résines ortho considérées comme nettement plus réactives. En finalité, un nouveau moyen de synthétiser des résines ortho est proposé.

V.1. RÉACTIVITÉ DES RÉSINES FORMOPHÉNOLIQUES :

V.1.1. Introduction :

Le temps de durcissement des composés de résine est lié à la réactivité de la résine formophénolique mais aussi à la vitesse de décomposition de l'HMTA. Il est donc important de mieux comprendre le processus de réticulation. Des méthodes de mesure de la réactivité sont présentées et certaines vont permettre la comparaison de différentes résines.

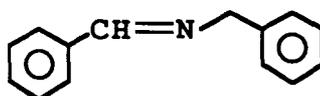
V.1.2. Processus de réticulation de la résine :

L'HMTA est une tétramine stabilisée par sa haute symétrie. Si l'un des atomes d'azote interagit avec un proton du milieu sous l'action de la chaleur (proton du phénol), alors cette molécule est déstabilisée et se décompose en réticulant la résine formophénolique (Figure 39)⁹¹.

De nombreuses études ont été menées pour élucider la structure de ces matériaux thermodurcis. Dans une étude par RMN du solide du ¹³C et de ¹⁵N, G. R. HATFIELD et G. E. MACIEL⁹² propose la structure la plus vraisemblable de ces résines réticulées.

Contrairement à d'autres auteurs, ils notent l'absence de dérivés de l'azométhine (Schéma 25) qui ont été proposés pour expliquer la couleur jaune des résines réticulées⁹³. Par contre, ils décrivent les dérivés de la benzoxazine comme des intermédiaires probables dans la réticulation.

Schéma 25 :

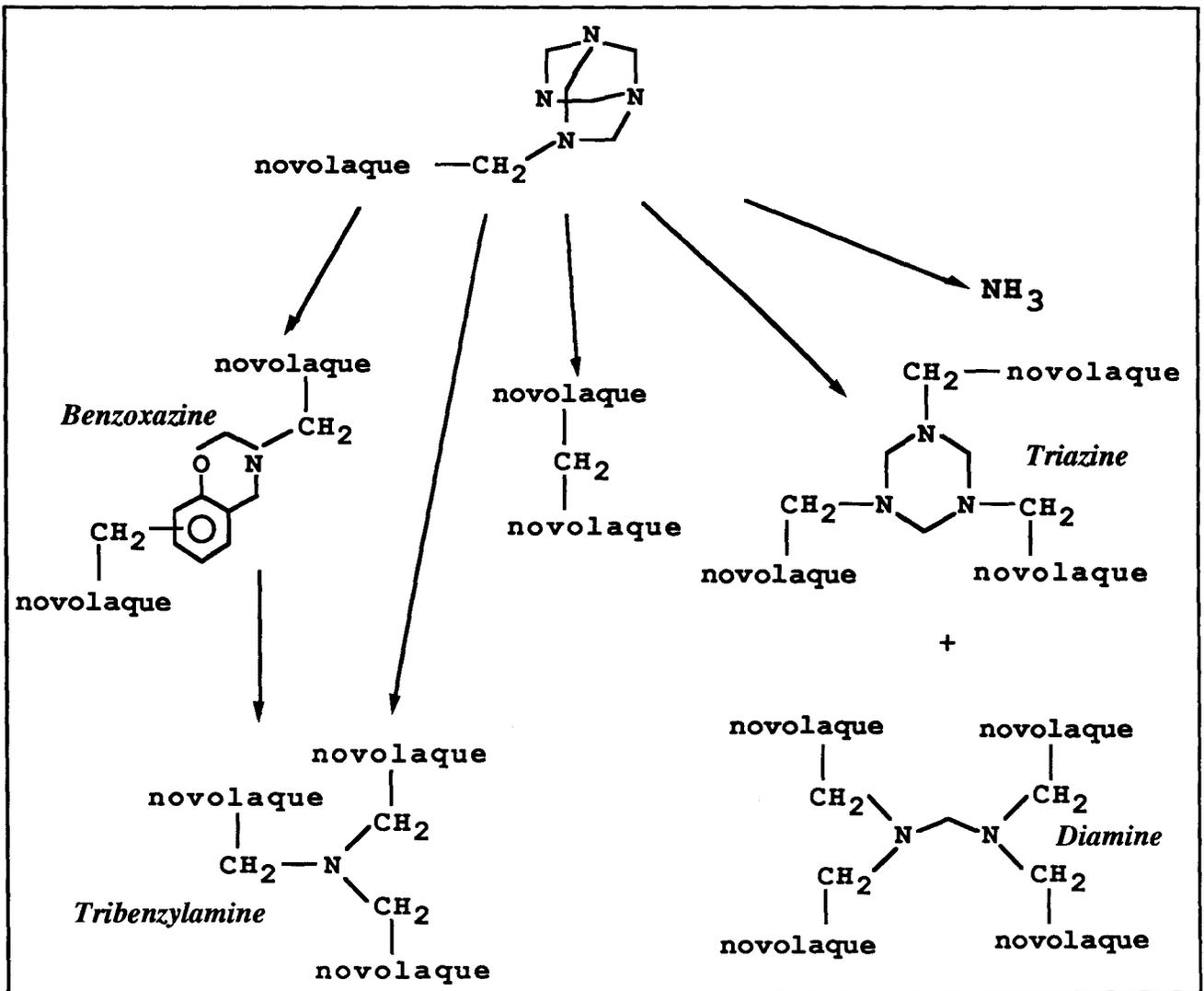


D'autre part, ils constatent que la décomposition de l'HMTA fournit des taux importants de ponts méthylènes mais aussi des structures principalement constituées d'amines tertiaires sous formes de tribenzylamine. Dans de plus faibles proportions, mais de la même classe, ils proposent des structures de types diamine et triazine.

Ils démontrent l'absence d'amine primaire et secondaire qui était pourtant décrit comme les principaux produits de la réticulation par R. L. BRYSON et Col.⁹⁴, et notent la présence d'ammoniac piégée dans la résine thermodurcie. Le bilan de la réticulation des Novolaques selon G. R. HATFIELD et Col. est présenté sur la Figure 40.

- FIGURE 40 -

**Bilan de la réticulation des Novolaques avec
l'hexaméthylènetétramine**



V.1.3. Quantification de la réactivité :

V.1.3.1. Présentation :

Sur site industriel, la méthode la plus courante pour apprécier la réactivité d'une résine, est la mesure du temps de durcissement sur plaque (BZEIT). D'autres techniques plus précises comme la DSC ou la rhéométrie ne sont pas encore préconisées par les normes internationale ISO.

Une autre technique plus expérimentale est la mesure du temps de gel d'une Novolaque mise en solution. Nous l'avons adaptée à un appareil commercial : "le Gel Norm".

V.1.3.2. Méthodes de mesure de la réactivité :

Le BZEIT consiste à mesurer le temps de durcissement de 0.5 g de composés de résine, sur une plaque chauffante à 150°C. En moyenne, ce temps se situe entre 1 et 3 minutes. Les quinze premières secondes, le mélange fond puis commence à filer, la réticulation est commencée. Cette matière est considérée comme totalement réticulée lorsqu'il y a prise en masse. Cette mesure du temps de prise reste approximative, car elle est liée à l'appréciation du manipulateur.

L'analyse thermique d'une poudre à mouler par DSC fournit un thermogramme, constitué, le cas échéant d'un pic endothermique de fusion, et d'un pic exothermique qui correspond à la réaction de réticulation de la résine avec l'HMTA. La température qui correspond au sommet de ce pic, est considérée par les fabricants de résines comme une caractéristique de la réactivité. Plus cette température est faible, plus la résine est dite réactive.

L'analyse rhéométrique permet de mesurer la température de réticulation. Le composé de résine sous forme d'une pastille est placé entre deux plaques sous une pression de dix tonnes. Ces plaques sont soumises à une montée en température 20 à 150°C. L'une d'elle est animée d'un mouvement d'oscillation alors que l'autre est reliée à un système d'enregistrement. Lorsque la résine fond, un déphasage se crée entre les deux plaques et se stabilise entre 80 et 90°, jusqu'à la température de réticulation de la résine. A ce moment là, les deux plaques deviennent totalement solidaires, et la valeur du déphasage chute rapidement. Quand la différence de phase n'est plus que de 45°, la résine est considérée comme réticulée.

La mesure du temps de gel est basée sur une méthode proposée par D. A. FRASER, qui consiste à préparer un mélange à partir de 14% de résine, 1,4% d'hexaméthylènetétramine et 84,6% d'alcool benzylique. Cette solution est placée dans un tube en U, puis est agitée à une température de 100°C. Au bout d'un temps t le contenu devient immobile, c'est le temps de gel.

Afin de permettre une comparaison entre plusieurs résines, ils ont défini le taux de gel (Gt) par la formule suivante :

$$\text{Le taux de gel : Gt} = \frac{\text{temps de gel de la résine testée}}{\text{temps de gel t d'une Novolaque de référence}}$$

Cette méthode a été aménagée pour permettre l'utilisation du "Gel Norm", technique déjà employée sur site industriel pour caractériser les résines en solution. Cet appareil est constitué d'un bain thermostaté, dans lequel au temps zéro, est placé un tube spécialement adapté à cette technique, et contenant le mélange étudié. Une tige métallique, animée d'un mouvement de va-et-vient (un aller-retour en dix secondes), mélange le contenu du tube. Lorsque la résine réticule, le tube est entraîné par la tige et actionne l'arrêt de la minuterie. Le temps de gel est mesuré.

Afin d'assurer une prise en masse correcte de la solution pendant la réticulation, il a fallu mettre jusqu'à 10 g de poudre à moulée, dans 20 ml d'alcool benzylique.

V.2. TECHNIQUES UTILISÉES POUR ACCÉLÉRER LA RÉTICULATION :

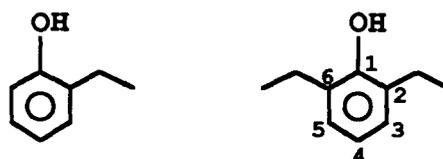
V.2.1. Introduction :

Les résines ortho sont connues pour être plus réactives et ont donné lieu à de nombreuses recherches. Des résines à forte réactivité sont aussi obtenues par modulation du procédé habituel de synthèse ou par l'emploi de nouveaux réactifs. Plus récemment, l'utilisation d'agents qui accélèrent la réticulation, s'est généralisée. La plupart de ces procédés font l'objet de brevets.

V.2.2. Par la synthèse de résines ortho :

Dés 1954, BENDER⁹⁵ établit le lien entre la réactivité macroscopique de ces résines et sa structure chimique. Il montre que la réactivité dépend notamment de la position des ponts méthylènes dans les oligomères de Novolaques. La réticulation est alors plus rapide pour une forte proportion de produits condensés en 2 et 2-6 sur le noyau phénolique (Schéma 26).

Schéma 26 :



De là, est apparu le terme d'ortho substitution et de résine hautement ortho. Ces résines ont l'avantage de conserver des positions para décrites précédemment comme nettement plus réactives.

- Les travaux de BENDER ont été concrétisés par le dépôt de plusieurs brevets^{96,97}, pour la synthèse de l'oo'DPM, mais aussi de résines réactives fabriquées en présence de ZnO, Al₂O₃, ou MgO.

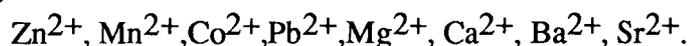
- D. A. FRASER et Col.⁹⁸ mettent en évidence l'influence des sels d'acide organique de métaux bivalents dans la synthèse de résines ortho. Ces travaux aboutissent à une méthode polyvalente de synthèse de ces résines⁹⁹.

- H. G. PEER montre que l'acide borique est aussi un catalyseur fortement ortho directeur. R. M. HUCH¹⁰⁰ (de la société Monsanto) propose la synthèse de résine plus réactive catalysée par l'acide borique ou des borates de métaux bivalents. A 150°C et avec 10% d'HMTA, la résine durcit en 56 secondes.

- La société HAARMAN et REIMER G.M.B.H.¹⁰¹ propose la synthèse d'une résine à une température comprise entre 110 et 200°C. Le phénol est placé dans un réacteur, et une solution à 37% de formol est ajoutée ($0,03 < R_m < 0,5$). L'eau est distillée en continu en présence de toluène, avec comme catalyseur, des sels de métaux d'acides carboxyliques. La résine finale a une distribution d'isomères (oo'-/op'-)DPM de 81,1/18,9.

- En 1978, G. CASIRAGHI¹⁰² prépare une résine hautement ortho dans un solvant anhydre aprotique (Schéma 15). Elle est réalisée par réaction d'un phénate métallique (phénate de zinc, ou de bromomagnésium) avec du paraforme. La résine obtenue est d'après eux totalement ortho.

- W. AUBERSTON¹⁰³ utilise une catalyse multiple pour la synthèse de résine hautement ortho ($R_m = 0,72$). Le système catalytique est une combinaison d'oxydes, de fluoroborates ou d'aryl sulfonates et d'acétates. Les cations sont ces métaux bivalents :



Un exemple de mélange : 0.1% de ZnO, 0,2% de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et de 0.11% de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ aboutit à une ortho orientation de 97% . L'eau produite est éliminée par distillation azéotropique à l'aide de xylène ce qui favorise la formation de ponts méthylènes oo'.

Il souligne par ailleurs que les sulfonates ou acides sulfoniques entraînent la décomposition des ponts dibenzyléthers, formés normalement à 125°C pour des pH compris entre 4 et 7.

- R. A. McDONALD et Col. (de la société Pacific Resins and Chemicals) décrivent les résines ortho du procédé de BENDER comme ayant une plus grande vitesse de réticulation, mais au détriment de la résistance à la traction. Ils proposent pour palier à cet inconvénient une synthèse en deux étapes. Dans un premier temps formol et phénol réagissent en milieu acide. Dans un deuxième temps, la résine intermédiaire est ramenée à un pH compris entre 3 et 7, puis, en présence d'un catalyseur ortho directeur, une nouvelle quantité de formol et de phénol est ajoutée.

- Des résines ortho sont aussi synthétisées en présence d'hydroxydes métalliques^{104,105}, tels que le $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ce catalyseur est fraîchement préparé à partir de soude et de sulfate de cuivre, et utilisé à un taux de 0,85% par rapport au phénol. Le phénol, le formol et le catalyseur ($R_m = 0,7$), sont portés à reflux pendant sept heures. Le milieu réactionnel est ensuite distillé sous pression atmosphérique jusqu'à 200°C.

- En 1982, MITSUI TOATSU CHEMICALS¹⁰⁶ présente un procédé de synthèse en deux stades d'une résine ortho à faible polydispersité. Le phénol, le paraforme ($R_m : 0.72$) et 0.2% de $Zn(CH_3COO)_2$, sont mis à reflux pendant 1 heure. L'ensemble est alors porté progressivement à 115°C avec distillation de l'eau achevée sous un vide de 300 mmHg. Puis 0,05% de Et_2SO_4 sont additionnés, et la température est portée à 140°C. Le produit obtenu possède une faible polydispersité (1.75) et un taux d'ortho condensation de 86%.

- Un procédé similaire avait déjà été déposé par SUMITOMO BAKELITE¹⁰⁷ en 1980 ($R_m = 0.8$). Dans le premier stade, la diméthylamine était utilisée comme catalyseur (0,5%), l'acidification étant réalisée par l'acide chlorhydrique.

V.2.3. Autres méthodes utilisées :

Plusieurs procédés font appel à des additifs pour accélérer la réticulation.

- T. TAKASHI¹⁰⁸ mélange avec la résine et l'agent réticulant, des peroxydes organiques comme le peroxyde de benzoyle. Le temps de gel passe alors de 98s à 81s.

- Un autre procédé utilise des dérivés du benzimidazole¹⁰⁹.

Les additifs sont aussi des métaux ou des sels métalliques.

- H. YOUQING et Col.¹¹⁰ ajoutent 8 à 18% de molybdène qui accélère la cuisson et amène au produit final une plus grande stabilité thermique.

- A. H. GERBER¹¹¹ additionne dans les Résols, des amines, des agents chélatants, des carbonates de lithium, des sulfamates, pour solubiliser le catalyseur de durcissement (Mg,...). A l'aide de ces additifs, le temps de gel peut être diminué d'un facteur 7. Il note que NH_4Cl est un puissant accélérateur, alors que NH_4HF_2 possède un effet retardateur¹¹².

- De façon moins significative, l'acide salicylique, l'oxyde de magnésium et le stéarate de zinc ou encore les sels d'ammonium d'acides carboxyliques, les thiourées augmentent aussi la vitesse de réticulation¹¹³. Des composés tels que la résorcine, l'orcinol, ou le chloroglucinol, nettement plus réactifs que le phénol sont aussi ajoutés pour accélérer la réticulation.

- Par la modulation du procédé habituel de synthèse (selon D. A. FRASER et Col.), N. EIJI¹¹⁴ propose des résines réactives synthétisées en deux stades : tout d'abord, le Formol et le phénol réagissent en milieu acide. Puis, un passage en milieu basique est effectué avec un sel de métal bivalent. Les résines produites ont une faible polydispersité (1.5 à 2.3).

- N. MASAYUKI¹¹⁵ propose, quand à lui, une résine formophénolique à faible temps de gel (99s) possédant une masse moléculaire de 500 à 700 g et 1 à 5 % de phénol résiduel. Elle est catalysée par l'acide oxalique avec un Rm de 0.625, la résine ainsi obtenue est placée 6 heures sous vide (70 torr) dans un réacteur hélicoïdal à 170°C.

- A partir de matières premières autres que le phénol et le formol, de nouvelles résines à réticulation rapide sont synthétisées. Elles sont fabriquées en milieu acide avec des dérivés aromatiques polycycliques, condensés et méthylolés (ex: "B-stage naphthalene-p-xylylene glycol copolymer"). Elles possèdent une bonne résistance thermique¹¹⁶.

Beaucoup de procédés existent pour obtenir des résines plus réactives, mais présentent plusieurs inconvénients. Dans le cas des additifs qui accélèrent la réticulation, la compatibilité avec d'autres substances rencontrées dans la mise en oeuvre doit être vérifiée.

Les nouveaux réactifs sont souvent assez chers par rapport au formol et au phénol qui restent les matières premières les moins coûteuses pour la fabrication de poudre à mouler.

En présence d'acétate de zinc, ces deux réactifs aboutissent à des résines substituées préférentiellement en ortho. Dans la plupart des procédés décrits, l'eau est distillée par entraînement azéotropique à l'aide de solvants aromatiques. Leur emploi n'est pas plébiscité car en fin de synthèse, ils sont difficiles à totalement éliminer, de plus leurs utilisations nécessitent des modifications d'installations.

Toutes ces raisons font, que ces procédés sont peu employés au stade de la grande production. Après avoir cherché à mieux comprendre le branchement dans les résines ortho, nous allons voir comment il est possible d'en améliorer le procédé de synthèse.

V.3. ÉTUDE DES RÉSINES ORTHO :

V.3.1. Introduction :

Le procédé industriel actuellement utilisé par la société PERSTORP est proche de celui décrit par FRASER et Col. . Le phénol et une solution de formol à 51% ($R_m = 0,72$) sont portés à reflux en présence de 0,15% d'acétate de zinc pendant 2 heures. La résine est distillée sous pression atmosphérique avec plusieurs paliers de condensation. La synthèse est terminée par une distillation sous pression réduite jusqu'à 160°C.

Le branchement de ces résines ortho est étudié, et, l'influence des différents paramètres de synthèse est analysée.

V.3.2. Branchement dans les résines ortho :

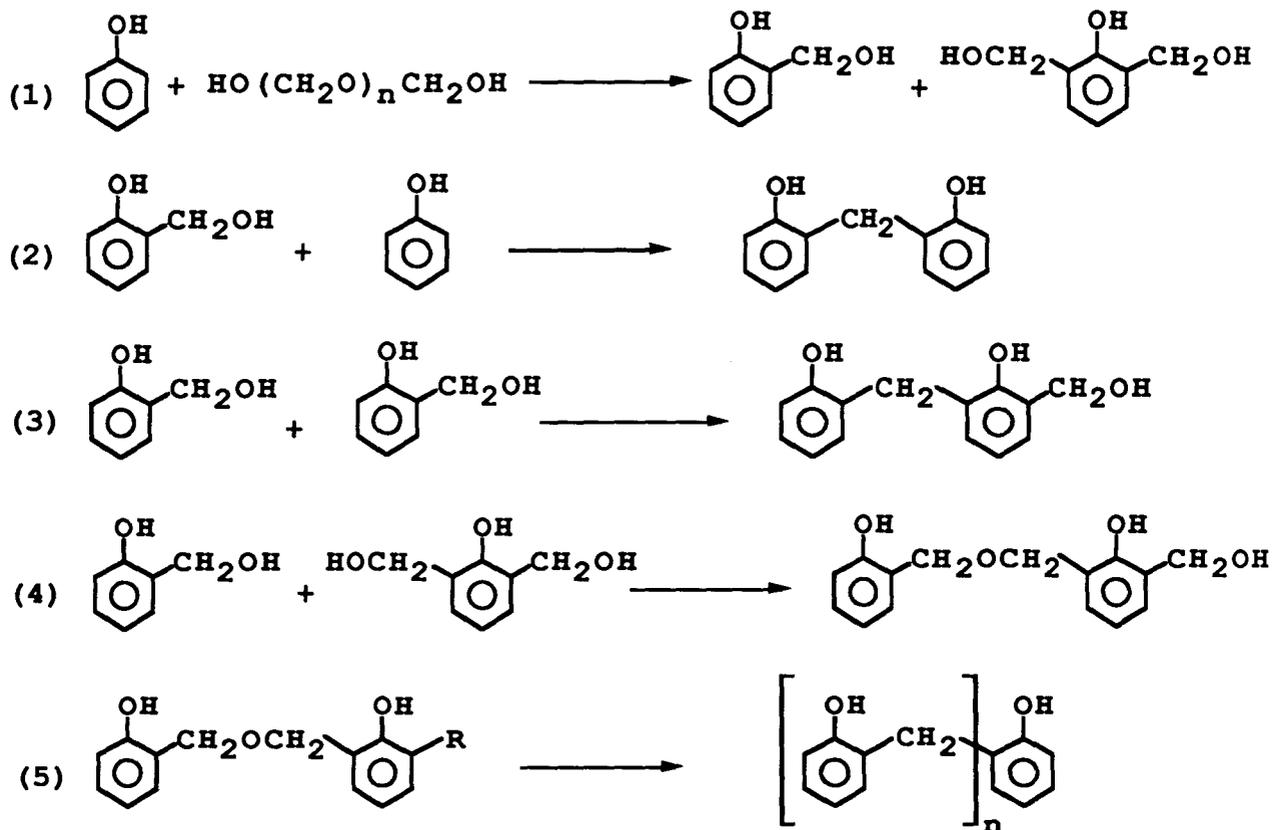
V.3.2.1. *Rappel bibliographique :*

Il est globalement admis que l'étape initiale dans la synthèse d'une résine ortho est la formation de l'oHMP. Elle est suivie de la formation des ponts éthers, par autocondensation des groupes méthylols en ortho de l'hydroxyle phénolique¹¹⁷. Ces ponts éthers sont décrits comme stables jusqu'à 140°C.

Le principal aspect de cette synthèse est le passage par des ponts éthers avec finalement assez peu de condensation directe entre l'oHMP et le phénol. D. A. FRASER et H. G. PEER ont mis en évidence dans leurs travaux la présence du 2,2'-dihydroxydibenzyléther (DBE) et lui donne une place importante dans le mécanisme de formation des résines ortho.

Cette approche n'est pas soutenue par M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC qui proposent leur propre schéma réactionnel pour les Novolaques ortho (Schéma 27). Ils expliquent que le produit isolé par D. A. FRASER n'est pas le DBE mais plutôt un dérivé méthylolé. Ils ajoutent que le taux de DBE formé est inférieur à 5%, et qu'il augmente lorsque le R_m diminue.

Schéma 27 :



R : -H , -CH₂OH , -CH₂OCH₂-P , -CH₂-P avec P : phénol

Ce schéma présente comme produits intermédiaires dans la synthèse de résine ortho, des dérivés méthylolés du 2,2'-dihydroxydibenzyléther mais aussi l'oo'DPM ortho méthylolés. Cependant, la présence d'un fort excès de phénol ou de bisphénol F supprime la réaction (3) d'autocondensation de la saligénine¹¹⁸. En l'absence de catalyseur, l'oHMP forme le DBE. Par contre la présence de phénol ou d'un catalyseur entraîne la résinification¹¹⁹.

Tous les auteurs semblent d'accord pour dire que la décomposition des ponts éthers a lieu entre 140 et 160°C, et aboutissent à des ponts méthylènes ortho-ortho'. M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC signalent que cette décomposition peut aussi libérer du formol qui entraînera la réticulation de la résine si le rapport molaire est élevé.

V.3.2.2. *Suivi chromatographique de la synthèse d'une résine ortho :*

V.3.2.2.1. *Introduction :*

L'ensemble de ces travaux bibliographiques, ont eu pour support analytique, la chromatographie sur couche mince. Une telle étude en HPLC, n'a jamais été décrite dans la littérature à notre connaissance. Dans les parties qui vont suivre, nous allons essayer de confirmer ou d'infirmer les résultats de ces auteurs.

V.3.2.2.2. *Les dérivés méthylolés :*

L'analyse chromatographique des milieux réactionnels aux différents stades de la synthèse, a donné lieu à plusieurs observations. Dans le premier stade (température proche de 100°C), seule la saligénine est observée mais aucun pic de 2,6-dihydroxyméthylphénol n'a été mis en évidence dans le chromatogramme, contrairement aux descriptions de H. G. PEER, D. A. FRASER et M. F. DRUMM et J. R. LEBLANC.

Le pourcentage d'oHMP formé ne dépasse pas 30%. Après 100 minutes (Figure 41.a), ce composé méthylolé réagit pour former principalement l'oo'DPM et l'op'DPM. En plus de ces deux précurseurs, de nombreux pics non identifiés apparaissent, puis disparaissent lorsque la température dépasse 120°C. Ces pics sont attribués aux dérivés méthylolés de l'oo'- et l'op'DPM, mais aussi à des dérivés dibenzyléthers méthylolés.

De multiples prélèvements analysés par HPLC ont permis de tracer un profil d'évolution de plusieurs espèces au sein du milieu réactionnel (Figure 41.b). Un bilan quantitatif est dressé pour le milieu réactionnel après 100 minutes de réaction, et pour la résine finie (Tableau 23).

TABLEAU 23 : Composition en précurseurs à un et deux noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie :

	oHMP	phénol	Dérivés méthylolés	Isomères du bisphénol F		Autres
				oo'DPM	op'DPM	
Milieu réactionnel après 100 min	22,5	37,4	6,8	4,8	7	22,5
Résine finie	0	7,3	0	8,2	4,5	80

Remarque : compositions exprimées en %.

La distillation de la phase aqueuse entraîne l'augmentation de la température du milieu réactionnel, et la disparition de tous ces dérivés méthylolés. Nous constatons que cette étape amène une inversion des taux relatifs des isomères oo'- et op'DPM (Figure 42.a). L'augmentation du taux d'oo'DPM en fin de synthèse peut provenir, de la décomposition du DBE, mais aussi, d'une plus forte réactivité de l'op'DPM.

V.3.2.2.3. Les molécules à trois noyaux aromatiques :

Cette distillation marque une plus nette apparition dans le chromatogramme HPLC, des précurseurs à trois noyaux aromatiques (Figure 42.b), l'opopTPM, l'opooTPM, l'ooopTPM, et l'ooooTPM. Les taux relatifs de chaque isomère sont présentés dans le Tableau 24.

TABLEAU 24 : Composition en précurseurs à trois noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie

	Précurseurs à trois noyaux aromatiques				Total 3 noyaux	Autres
	opopTPM	opooTPM	ooopTPM	ooooTPM		
Milieu réactionnel après 100 min	0	0	48,6	51,4	3,5	96,5
Résine finie	7,3	28,2	19,7	45,8	9,6	90,4

Remarque : compositions exprimées en %.

V.3.2.2.4. Molécules d'une taille supérieure à trois noyaux aromatiques :

Nous avons attribué les pics entre 35 et 50 minutes aux molécules de quatre à sept noyaux aromatiques. De 50 minutes jusqu'à la fin de l'analyse, le nombre de noyaux est supérieur à huit (Tableau 25).

TABLEAU 25 : Composition en molécules de taille supérieure à trois noyaux aromatiques du milieu réactionnel et d'une résine ortho finie

	Molécules de 4 à 7 noyaux aromatiques	Molécules à plus de 8 noyaux aromatiques	Autres
Milieu réactionnel après 100 min	8,8	0	91,2
Résine finie	19,3	50,7	30

Remarque : compositions exprimées en %.

V.3.2.2.5. Le pic chromatographique du 2,2'-dihydroxydibenzyléther : DBE :

Lors de la synthèse d'une résine ortho, l'analyse HPLC d'un prélèvement à 157°C, montre un pic chromatographique intense à 22,85 minutes. Après la distillation de l'eau et du phénol, ce pic a pratiquement disparu (Figure 43).

Dans la préparation des précurseurs à 3 noyaux aromatiques (cf. II.3.3.2), plusieurs résines ortho à bas rapports molaires ont été synthétisées. Cette étude sur l'évolution des taux de précurseurs en fonction du rapport molaire a donné lieu à des observations intéressantes.

Pour un rapport molaire est compris dans l'intervalle $0,13 < R_m < 0,3$, le pic à 22,85 minutes apparaît plus intense dans le chromatogramme. Sa proportion est d'autant plus forte que le rapport molaire formol/phénol diminue (Tableau 26). La même tendance est observée lorsque le taux de catalyseur passe de 0,15 à 0,05%.

TABLEAU 26 : Évolution des taux de précurseurs à trois noyaux aromatiques dans une résine ortho, en fonction du rapport molaire :

Résine ortho	Rm	Taux catalyseur	% opopTPM	% pic (22,85 min)	% opooTPM	% ooopTPM	% ooooTPM
RACZN4	0.72	0.15%	4.2	0	29.1	21	45.7
PACZN3	0.3	0.15%	9	3	31.5	21	35.3
PACZN2	0.2	0.15%	7.8	18	25.8	15.7	32.6
PACZN1	0.13	0.15%	6	20	23.7	13.2	37.3
PACZN0	0.13	0.05%	4.9	29.6	19.5	11	34

- Rm : rapport molaire formol/phénol

- Remarque : toutes ces compositions ont été mesurées à des températures supérieures à 155°C.

Toutes ces observations nous ont conduit à attribuer ce pic inconnu au 2,2'-dihydroxydibenzyléther (DBE). Il faudrait cependant confirmer cette attribution par la synthèse du produit pur, mais nous n'avons pas eu ici, le temps matériel de le préparer.

V.3.2.3. Description analytique du branchement :

Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV, les précurseurs représentent le branchement primaire de la résine, et, sont liés à la structure des autres oligomères. Les renseignements obtenus par l'intermédiaire des précurseurs à l'aide d'une analyse HPLC correspondent à une approche de la structure globale de la résine.

Le branchement est ici caractérisé par le taux d'ortho substitution, et le taux de sites libres ortho et para susceptibles de réagir à la réticulation (Tableau 27). Le rapport molaire des résines est aussi déterminé.

TABLEAU 27 : Approche du branchement par analyse HPLC et RMN de deux résines synthétisées en présence d'acétate de zinc et d'acide sulfurique :

Résine modèle		catalysée Zn(Ac) ₂	catalysée H ₂ SO ₄
Taux d'ortho-substitution	HPLC	80,9	37,9
	RMN	83,6	50,7
	% écart	3%	34%
% sites libres para	HPLC	38,6	16,8
	RMN	52,6	13,3
Rapport molaire *	HPLC	0,836	0,784
	RMN	0,789	0,801
	% écart	6%	2%

* rapport molaire après synthèse de la résine (Ac) : (CH₃COO)

Pour une résine synthétisée en milieu acide, le taux d'ortho substitution mesuré par HPLC (37,9%), est plus faible que celui mesuré par la RMN (50,7%). Cette valeur nettement inférieure montre que les précurseurs les plus ortho substitués réagissent plus facilement et forment les oligomères. En effet, le noyau phénolique ortho substitué laisse une position para nettement plus réactive en milieu acide.

Cette différence n'apparaît plus dans les résines ortho, puisque au sein d'un milieu où le pH est compris entre 4 et 7, la position para est aussi réactive que la position ortho (cf. IV.2.2.1).

Ces deux observations confirment les réactivités relatives des sites ortho et para phénoliques, et montrent l'intérêt de les avoir mesurées dans une gamme de pH comprise entre 1 et 7.

Le taux d'ortho condensation de notre résine ortho est proche de 83%. Cette valeur est légèrement supérieure à celle annoncée par K. ROZNIACK¹²⁰ (75%). Dans la plupart des travaux, ce taux est mesuré en Infra Rouge à l'aide des deux bandes caractéristiques de l'ortho et de la para substitution pointées respectivement à 758 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹. En moyenne les valeurs se situent entre 75 et 85%.

Le pourcentage de sites para libres (proche de 50%) est nettement plus important dans une résine ortho, quelle que soit la méthode de mesure.

V.3.3. Influence des différents paramètres de synthèse :

V.3.3.1. Introduction :

Plusieurs paramètres de synthèse influencent la structure et donc la réactivité de la résine. Les principaux sont, le rapport molaire qui agit sur la masse moléculaire (Mn), le catalyseur, et les conditions de la synthèse.

V.3.3.2. Discussion sur l'influence des paramètres de synthèse :

V.3.3.2.1. Rapport molaire initial formol/phénol :

FRASER et Col.¹²¹ ont montré que globalement, il existe une relation linéaire entre la viscosité et la masse moléculaire moyenne de la Novolaque (Figure 44.a). D'autre part, ils ont synthétisé plusieurs résines et ont observé l'évolution des réactivités en fonction de la viscosité (Figure 44.b). Pour des résines synthétisées en milieu acide à partir de phénol et de formol, la réactivité n'augmente que légèrement avec la masse moléculaire (ou le Rm). Par contre, dans le cas d'une résine ortho préparée en présence d'acétate de zinc, la réactivité augmente rapidement avec la masse moléculaire.

Une première explication de cette augmentation de réactivité avec la masse moléculaire, est de dire, qu'une résine de plus haut poids moléculaire est plus proche du stade final de la réticulation.

La deuxième explication proposée s'appuie sur la structure chimique des Novolaques. Une étude approfondie de la structure des oligomères d'une résine ortho montre l'influence de la masse moléculaire sur les taux de sites libres ortho et para (Annexe 9). Dans les résines ortho à bas poids moléculaire, les oligomères possèdent un nombre plus élevé de sites externes (sites libres C-H en bout de chaînes). Dans ces résines, les sites libres sont ortho et para ce qui affaiblit le rapport : $CR = (\text{site libre para})/(\text{site libre ortho})$. Nous avons prouvé qu'en milieu acide (cf. IV.1.2.1.), les sites para libres réagissent plus rapidement dans la réaction avec un méthylène activé. Par conséquent, si le CR baisse, il est probable que la réactivité de la résine soit plus faible.

De la même façon, un accroissement de la masse moléculaire des résines ortho doit engendrer une augmentation de la réactivité, d'autant plus importante que le taux d'ortho condensation est élevé.

Sur la base de ce raisonnement, il est aussi possible d'expliquer la réactivité des résines classiques. Nous avons montré qu'une résine synthétisée en milieu acide est constituée principalement d'une succession de noyaux phénoliques ortho-para pontés (Chapitre IV). Cette structure se traduit par un très faible taux de sites para libres. La résine est alors très peu réactive quel que soit la masse moléculaire.

V.3.3.2.2. Influence du phénol résiduel :

De la même façon, le phénol résiduel est assimilable à la plus petite structure moléculaire qu'il est possible de trouver dans une résine. Celui-ci apporte deux sites libres ortho contre un site libre para ce qui correspond à une structure chimique défavorable. Il est donc préférable de fabriquer des résines à très bas phénol résiduel pour optimiser la réactivité.

Un autre aspect des choses est de considérer le phénol résiduel de la résine comme un fondant. Au moment de la cuisson, par son faible point de fusion (40°C), le phénol résiduel accélère la fusion du composé de résine, et donc diminue le temps global de la "cuisson". Ce phénomène est par exemple observé lors de la "cuisson" sur plaque à 150°C.

V.3.3.2.3. Catalyseur :

A la fin du chapitre IV, nous avons mesuré, pour de multiples catalyseurs, l'aptitude à orienter la substitution en ortho. Cette étude a abouti à la mise en place d'un classement individuel des métaux.

Toutefois, avec le procédé habituel de synthèse, le changement de catalyseur n'a pas montré pas de différence significative tant au point de vue de la réactivité que de la structure chimique des résines.

V.3.3.2.4. Conditions de synthèse :

pH du milieu réactionnel :

De nombreux auteurs ont toujours décrit le pH comme un facteur primordial dans la synthèse des résines ortho sans d'ailleurs vraiment en expliquer la raison. En milieu partiellement aqueux, le pH d'un milieu réactionnel, composé de formol, de phénol et d'un catalyseur, correspond à une mesure de l'état ionique du milieu, avec l'ensemble de ces équilibres acide-base. Si les intermédiaires réactionnels sont des complexes organo-métalliques, leur stabilité dépend de cet environnement électronique. Dans ce contexte, les effets de solvants ne peuvent être négliger. L'eau par exemple, dans ses multiples interactions avec l'hydroxyle phénolique, peut empêcher la formation de l'intermédiaire réactionnel, nécessaire à une plus grande ortho orientation.

Nature des réactifs :

L'agent de méthylation le plus couramment utilisé est la solution de formol à 51% dans l'eau, qui par sa forme liquide facilite sa mise en oeuvre industrielle. Il semble que cette eau perturbe la synthèse de résine ortho. D'ailleurs, de nombreux procédés utilisent des solvants peu polaires qui ont pour but d'éliminer l'eau par entraînement azéotropique.

Le paraforme contient peu d'eau. D'après A. J. ROJAS et Col.¹²², une quantité minimum d'eau est tout de même nécessaire pour permettre la dépolymérisation du polyoxyméthylène (supérieure à 1%).

Il nous a semblé important d'étudier la structure chimique d'une résine synthétisée avec ce réactif et en présence d'un catalyseur tel que l'acétate de zinc. Elle est comparée à une résine préparée à partir d'une solution de formol à 51%.

Il en résulte pour ces deux résines, des taux de ponts méthylènes, d'ortho condensation et de sites para libres pratiquement identiques. Globalement, ces deux résines possèdent la même structure. Toutefois, un taux de saligénine très élevé dès le début de la synthèse (40%) donne une faible polydispersité à la résine synthétisée avec le paraforme (6,33 contre 18 pour la résine ortho modèle).

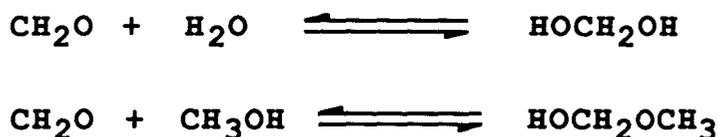
Influence d'un solvant :

Plusieurs auteurs^{123,124} ont montré que la présence d'un solvant non polaire oriente la substitution en ortho. Même en l'absence de catalyseur, avec le xylène comme solvant, la réaction est fortement ortho sélective¹²⁵. A l'opposé, si le solvant utilisé est polaire, protique ou se comporte comme une base de Lewis, alors la substitution en para est davantage favorisée.

Plusieurs procédés de synthèse précédemment décrit, aboutissent à des résines dont la structure est annoncée hautement ortho lorsqu'un solvant aprotique est ajouté au milieu réactionnel (toluène). Ce dernier élimine l'eau par entraînement azéotropique.

Certains solvants sont aussi inhibiteur de la réaction du formol avec le phénol. M. CHEN¹²⁶ montre que le taux de la réaction en milieu basique diminue lorsque le taux de méthanol augmente, et ceci sans modification de l'énergie d'activation. Il explique que le méthanol consomme, dans une réaction équilibrée, l'entité réactive du formol qui est susceptible de réagir avec le phénol (Schéma 34). Le taux de conversion de la réaction est alors abaissé.

Schéma 34 :



A ce titre, il faut rappeler que les solutions de formol à 51%, contiennent jusqu'à 1% de méthanol, qui est ajouté comme stabilisant. D'après les descriptions de M. CHEN, ce taux est déjà suffisant pour perturber la réaction.

Temps et température de condensation :

Le procédé habituel de synthèse, utilisé dans le cadre de la société PERSTORP, consiste à placer le formol, le phénol et le catalyseur dans un réacteur et puis de chauffer. La première étape est de maintenir un reflux vers 100°C pendant 2h30. La suite du procédé se décompose en plusieurs stades de condensation et de distillation, qui ont pour but de convertir les méthylols et les ponts dibenzyléthers en ponts méthylènes. Une distillation sous vide jusqu'à 165°C termine la préparation de la résine.

Toutes ces étapes sont indispensables pour entraîner la réaction de la totalité des méthylols et des ponts dibenzyléthers. Comme nous l'avons montrée précédemment (cf. V.3.2.2), la température en fin de synthèse devra être à un minimum de 165°C.

V.4. SYNTHÈSE RAPIDE DE RÉSINE ORTHO :

V.4.1. Présentation :

L'étape longue dans la synthèse d'une résine ortho est la succession des étapes condensation-distillation. Dans ce contexte, nous nous sommes demandés, s'il était possible de distiller la phase aqueuse en continu sans modifier les propriétés du produit final. L'intérêt de cette façon de faire est le gain de temps réacteur dans la production industrielle des résines ortho.

V.4.2. Synthèse rapide de résine ortho :

L'application de cette nouvelle procédure mène à une résine qui possède la même structure chimique que les résines ortho habituelles, avec un taux identique d'ortho condensation et de ponts méthylènes ortho-ortho'. Son temps de cuisson sur plaque de 40 secondes en fait une résine un peu plus réactive que la résine ortho conventionnelle (Figure 45).

Cet aménagement du procédé a pour effet d'abaisser de 25% la durée de la synthèse. La résine a un phénol résiduel inférieur à 3% avant "lavage" (méthode nécessaire à l'obtention d'un bas phénol résiduel), contre 10% dans le procédé industriel. Un rapport molaire initial légèrement plus élevé pourrait permettre d'obtenir une résine à très bas phénol résiduel sans période de "lavage".

V.5. CONCLUSION :

Toutes les connaissances acquises au cours de ces travaux sont exploitées pour mieux comprendre le branchement dans les résines ortho. La première étape de la synthèse est la formation de l'oHMP. Dans le procédé étudié, il réagit pour former principalement l'op'- et l'oo'DPM. Des taux importants de composés méthylolés et de dérivés dibenzyléthers se forment aussi. Après la distillation jusqu'à 157°C, un pic persiste que nous avons attribué au 2,2'-dihydroxydibenzyléther.

En ce qui concerne la structure globale des résines ortho, les analyses RMN et HPLC aboutissent à une bonne description de la structure, puisque le taux d'ortho condensation compris entre 81 et 83% se situe dans le même ordre de grandeur que les valeurs fournies par la littérature.

Finalement, un procédé de synthèse de résine ortho, qui allie simplicité et rapidité, est proposé. Il n'affecte pas la structure et reste simple à mettre en œuvre, puisque tous les réactifs sont placés au départ dans le réacteur, et qu'il suffit ensuite de chauffer vivement pour distiller l'eau. Il est rapide, car les temps de condensation et de lavage sont nettement diminués.

En fait, ce procédé est réduit à sa plus simple expression et offre un gain de temps important dans la fabrication industrielle d'une résine ortho. Il n'est d'ailleurs pas exclus d'appliquer cette méthode à d'autres systèmes catalytiques.

CONCLUSION DU MÉMOIRE:

La compréhension du branchement dans les résines formophénoliques est essentielle. Elle permet de mieux définir la structure et de prévoir le comportement de ce prépolymère chez l'utilisateur.

Nous avons choisies des réactions dans lesquelles interviennent les précurseurs à un, deux et trois noyaux aromatiques et qui modélisent la synthèse d'une résine formophénolique.

Dans une première étape, ces précurseurs ont été préparés. Ensuite, Nous les avons utilisés pour mieux exploiter les analyses RMN et HPLC d'une résine formophénolique. Avec une procédure de mesure quantitative en RMN du ^1H et du ^{13}C , mise au point et vérifiée avec les précurseurs, des grandeurs essentielles qui caractérisent la structure de la résine formophénolique sont mesurées. Il s'agit du rapport molaire après synthèse, de la longueur moyenne de chaîne, du taux relatif de ponts méthylènes (oo', op', pp') et du pourcentage de sites libres ortho et para.

Ces mêmes caractéristiques sont maintenant calculées à partir d'une analyse HPLC de Novolaque. En effet, notre étude a permis l'identification et la quantification de tous les pics chromatographiques. Un programme informatique, créé pour traiter ces données, permet la normalisation des analyses entre elles, et fournit des informations d'ordre général, aussi importantes que le branchement primaire de la résine et le rapport molaire réel après synthèse.

Ces outils analytiques, utilisés dans l'étude des réactions modèles, ont permis de mettre en évidence une position para phénolique 3 à 9 fois plus réactive en milieu acide fort.

Tous ces résultats fournis par les synthèses orientées ont été reportés dans un calcul "*a priori*". Cette démarche tend à démontrer que la structure globale d'une résine synthétisée en milieu acide fort est principalement constituée d'une succession de noyaux phénoliques "ortho-para pontés". Des expériences RMN, et les analyses HPLC, à différents stades de la synthèse d'une résine, confirment ce branchement.

Cette structure amène un faible taux de sites libres para et explique que les résines fabriquées en milieu acide soit nettement moins réactives sous la forme d'une poudre à mouler.

Les réactions utilisées pour modéliser les résines formophénoliques ont montré ici une grande fiabilité à prédire le branchement. Ces bons résultats nous ont encouragé à les employer pour mesurer l'impact réel d'un catalyseur sur la structure des précurseurs et donc de la résine. Cette étude a abouti à un classement individuel des métaux les plus ortho directeurs. La littérature les classait en quelques familles.

Après une étude approfondie du branchement dans les résines ortho qui confirme certains points de la littérature, un nouveau procédé de synthèse de résine ortho est proposé. Il est plus simple à mettre en oeuvre et constitue un gain d'au moins 25% en temps dans la synthèse industrielle d'une résine.

Globalement, il ressort de ces travaux, une meilleure compréhension du branchement dans les Novolaques classiques et ortho, avec maintenant des possibilités d'établir davantage de liens entre la structure et le comportement du prépolymère à l'utilisation.

La structure des résines fabriquées est mieux définie par l'analyse HPLC. Plus rapide et plus accessible en milieu industriel que la RMN, elle devrait permettre un meilleur contrôle qualité des résines fabriquées.

Cette nouvelle aptitude pour comprendre et mieux définir la structure des résines, devrait se traduire par une augmentation de la crédibilité auprès de l'utilisateur.

VI. PARTIE EXPÉRIMENTALE

VI.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS

- VI.1.1. Synthèse des précurseurs à un noyau aromatique
- VI.1.2. Obtention des précurseurs à deux noyaux aromatiques
- VI.1.3. Synthèse des précurseurs à trois noyaux aromatiques
- VI.1.4. Caractéristiques spectrochimiques des précurseurs

VI.2. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS

- VI.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire des résines formophénoliques
- VI.2.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance : HPLC

VI.3. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE

- VI.3.1. Systèmes catalysés par les acides sulfurique et oxalique
- VI.3.2. Systèmes catalysés par l'acétate de zinc
- VI.3.3. Mesure de l'orientation structurale de différents catalyseurs

VI.4. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE A RÉTICULATION RAPIDE

- VI.4.1. Techniques de contrôles sur site industriel
- VI.4.2. Synthèse des résines modèles

VI.1. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS :

VI.1.1. Synthèse des précurseurs à un noyau aromatique :

VI.1.1.1. Synthèse de l'o- et du p-hydroxybenzaldéhyde :

VI.1.1.1.1. Mode opératoire de G. DENIS :

Dans un réacteur, 0,1 moles de phénol, 0,2 moles de NaOH en poudre, 0,2 moles d'eau et 100 ml de CHCl_3 sont mélangés pendant 3 heures à 60°C . Au bout de la première puis de la deuxième heure, 0,15 moles de soude sont ajoutées.

Les aldéhydes sont alors sous la forme de phénates. Après passage en milieu acide avec l'acide chlorhydrique, la phase aqueuse est lavée au chloroforme. Elle ne contient plus de produit phénolique. La phase organique est évaporée. Le liquide sirupeux restant est soumis à un entraînement à la vapeur pour séparer l'o-hydroxybenzaldéhyde du p-hydroxybenzaldéhyde qui reste dans le bouilleur. Après la filtration à chaud de son contenu pour éliminer les goudrons, l'eau est refroidie pour cristalliser le p-hydroxybenzaldéhyde.

Le distillat est extrait à l'éther. Un séchage sur sulfate de magnésium, suivi d'une évaporation, et d'une distillation sous pression réduite permet d'isoler l'o-hydroxybenzaldéhyde.

VI.1.1.1.2. Mode opératoire aménagé :

La soude en poudre est obtenue par broyage de 72 g de soude en perle dans 120 ml de CCl_4 , à l'aide d'une turbine. Le solvant est ensuite évaporé.

Dans un réacteur, 8 g de soude en poudre (0,2 moles), 1,6 ml d'eau (0,2 moles) sont agitées dans 80 ml de tétrachlorure de carbone. Un mélange, de 9 g de phénol (0,1 moles) et de 50 ml de chloroforme, est ajouté pendant 90 minutes à 60°C . Pendant ce temps, 12 g de soude (0,3 moles) sont additionnées en 15 fractions égales.

Avant passage en milieu acide avec l'acide chlorhydrique, les goudrons sont éliminés. Ensuite, un entraînement à la vapeur sépare l'o-hydroxybenzaldéhyde du p-hydroxybenzaldéhyde qui reste dans le bouilleur. Ce produit est extrait à l'éther, séché et évaporé pour obtenir un solide, qui est recristallisé dans le toluène. Il s'agit du p-hydroxybenzaldéhyde.

Le distillat est extrait à l'éther. Un séchage sur sulfate de magnésium, suivi d'une évaporation et d'une distillation sous pression réduite, permet d'isoler l'o-hydroxybenzaldéhyde.

Le rendement est de 41% en o-hydroxybenzaldéhyde et 9% en p-hydroxybenzaldéhyde.

VI.1.1.1.3. Caractéristiques :

Le point d'ébullition de l'o-hydroxybenzaldéhyde est de 75°C à une pression de 9 mmHg. Le point de fusion du p-hydroxybenzaldéhyde est de 116-118°C. Leurs structures sont confirmées par analyses RMN et spectrométrie de masse.

VI.1.1.2. Synthèse de l'o- et du p-hydroxyméthylphénol :

VI.1.1.2.1. Réduction de l'o-hydroxybenzaldéhyde :

L'o-hydroxybenzaldéhyde est réduit sur nickel de Raney en présence d'hydrogène, en milieu alcoolique, à pression atmosphérique et à température ambiante.

Dans une fiole à hydrogénation, 1,7 g de Nickel de Raney et 50 ml d'éthanol sont saturés en hydrogène pendant douze heures. A ce milieu réactionnel, 7g d'o-hydroxybenzaldéhydes sont additionnés. La fiole est agitée vigoureusement et la consommation d'hydrogène est mesurée afin de s'assurer que la réaction soit complète. Après huit heures de réaction, la solution est filtrée sur célite, et le filtrat est évaporé. Le solide recueilli est recristallisé dans le benzène ou le chloroforme.

Le rendement en dérivé méthylolé est de 72% après recristallisation. Sa pureté est proche de 100% .

VI.1.1.2.2. Réduction du p-hydroxybenzaldéhyde :

Dans un ballon d'un litre, 50g de p-hydroxybenzaldéhyde sont mélangés à 410 ml de soude 1,1 N. Le milieu réactionnel est agité jusqu'à dissolution complète. Après avoir refroidi, 10 g de NaBH₄ préalablement pulvérisés sont ajoutés lentement. La réduction est achevée en moins d'une heure.

Lorsque l'aldéhyde a disparu, la solution est transvasée dans un erlem. Le pH est amené à 6 par ajout d'acide acétique. La neutralisation de NaBH₄ forme les sels nécessaires au relargage du dérivé méthylolé. Le pHMP est expulsé sous forme de cristaux blancs. Il est alors filtré sur Buchner, lavé à l'eau, puis à l'éther de pétrole, et séché sous vide.

Le rendement en dérivé méthylolé est de 95%, avec une pureté proche de 100% .

VI.1.2. Obtention des précurseurs à deux noyaux aromatiques :

VI.1.2.1. Préparation du bisphénol F :

VI.1.2.1.1. Synthèse de la résine à bas rapport molaire :

Dans un réacteur de 2 litres, 8 moles de phénol liquide et 0,017 moles d'acide sulfurique concentré sont mélangés, puis chauffés à une température de 70°C pendant 10 minutes. Une solution de formol à 37% est alors additionnée en 30 minutes (0,8 moles, soit 10% par rapport au taux de phénol). Le milieu réactionnel est chauffé pendant une heure à 110-120°C. Puis le phénol est distillé sous vide.

VI.1.2.1.2. Distillation du bisphénol F :

Dans un deuxième stade, le bisphénol F est distillé sous pression réduite (Tableau 28). Les trois premières fractions de distillat sont collectées avec un chauffage par bain d'huile silicone (220 à 230°C). La quatrième fraction est distillée directement au bec Bunsen. Le rendement molaire de la réaction est de 70 % en bisphénol F par rapport au formol.

TABLEAU 28: Bilan de la distillation des isomères du bisphénol F :

Fraction	T en °C	P en mm Hg	MASSE en g	* Composition en %			
				phénol	oo'DPM	op'DPM	pp'DPM
1	116	1,5	18	100	0	0	0
2	175-181	1	85	0	20,2	50,4	29,4
3	162	0,8	16	0	10	50	39
4	168	0,55	12,5	0	7,6	24,2	68,2
Résidu			23	espèces de hauts poids moléculaires			

P : pression absolue

* la composition du distillat est mesurée par analyse HPLC.

VI.1.2.2. Séparation du mélange d'isomères du bisphénol F:

VI.1.2.2.1. Fractionnement par "chromatographie-flash" :

La faisabilité est réalisée par chromatographie sur couche mince (CCM) et les conditions sont ensuite transposées à la chromatographie sur colonne. Finalement, 1 g de bisphénol F est fractionné par "chromatographie-flash" sur silice (Granulométrie 0,063 à 0,2 mm, hauteur : 20 cm, diamètre : 2,5 cm) à l'aide d'un mélange éluant : éther-hexane (70/30). 100 à 300 mg de chaque isomère sont recueillis.

VI.1.2.2.2. Séparation par cristallisation sélective des isomères du bisphénol F :

Dans 40 ml de chloroforme, 7 g de bisphénol F de la 2nd fraction de distillation sont portés à reflux puis filtrés à chaud. Un premier produit est obtenu qui s'avère être à 96% le pp'DPM.

Après filtration, un deuxième produit précipite qui contient 79,1% d'op'DPM et 21% de pp'DPM. Le chloroforme est ensuite évaporé et le résidu est recristallisé dans l'eau. Une filtration de l'eau tiède permettra d'isoler l'oo'DPM pur à 94%. Les produits résiduels peuvent être recyclés.

VI.1.2.2.3. Purification par cristallisation des isomères du bisphénol F :

Dérivé para-para' :

La solubilité du pp'DPM dans le chloroforme à chaud est de 0,03 g/ml. L'isomère pp'DPM est purifié par filtration de 6 g de ce produit porté à reflux dans 20 ml de chloroforme. La pureté obtenue est alors de 99%.

Dérivé ortho-para' :

Préparation à partir des synthèses orientées :

A partir de la réaction de 80g de phénol avec 8,8 g d'oHMP catalysée par 0,1% d'acide sulfurique à $T = 100^{\circ}\text{C}$, 68% d'op'DPM et 32% d'oo'DPM sont obtenus. L'excès de phénol est distillé. Puis, le résidu est dissout dans le chloroforme porté à ébullition. Au refroidissement, un produit précipite : il s'agit de l'op'DPM pur à 100% .

Autre méthode :

Une solution saturée est préparée en portant à reflux un mélange de chloroforme et d'isomères de bisphénol F (80% d'op'DPM et 20% d'oo'DPM). La fraction, qui cristallise entre 45 et 60°C, est constituée à 97% du dérivé op'DPM.

Dérivé ortho-ortho' :

Dans un ballon d'un litre, 5 g d'un mélange d'oo'DPM et op'DPM sont dissous dans une eau bouillante et filtrés à 60°C. Un premier produit précipite, qui est éliminé. Après cette filtration, 2,6 g d'un deuxième produit précipite ($30^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$). Une analyse montre que ce dernier est le dérivé oo'DPM pur à 100%.

Une deuxième façon d'obtenir l'isomère oo'DPM est de distiller une résine ortho à bas rapport molaire formol/phénol ($R_m = 0,13$). Le distillat obtenu est du bisphénol F de composition : 70% d'oo'DPM et 30% d'op'DPM. Ce mélange est traité par un procédé de purification au chloroforme semblable à ceux décrits précédemment (Figure 46).

VI.1.3. Synthèse des précurseurs à trois noyaux aromatiques :

VI.1.3.1. Identification dans un chromatogramme HPLC :

Chaque isomère du bisphénol F, l'oo'DPM, l'op'DPM, ou le pp'DPM est mis à réagir avec l'o- ou le pHPMP selon les réactions décrites par la Figure 3 (chapitre II). La pureté des réactifs utilisés est supérieure à 99%. Les masses de réactifs sont de l'ordre du gramme. Au cours de ces synthèses, de multiples prélèvements sont réalisés afin de suivre l'évolution des milieux réactionnels aux différents stades de la manipulation.

Dans un ballon, 1 g d'isomère du bisphénol F est mis à fondre (premier prélèvement). 0,1 g de monométhylolphénol sont alors ajoutés (après 2 minutes : deuxième prélèvement). Au milieu est additionné 0,1% de catalyseur sous forme d'une solution d'acide sulfurique à 10% (après 2 minutes d'agitation : troisième prélèvement). Pour s'assurer que la réaction est bien achevée, une quantité identique de catalyseur est à nouveau ajoutée (quatrième prélèvement). Les températures de réaction sont fixées par le point de fusion de chaque isomère comme le rappelle le Tableau 29.

TABLEAU 29 : Conditions opératoires des réactions monométhylolphénol + bisphénol F :

	oo'DPM	op'DPM	pp'DPM
T °C de fusion	120 à 123	120 à 125	164 à 165
T °C de réaction	120	120	160

(Les températures données sont celles du bain d'huile).

VI.1.3.2. Obtention des produits purs par chromatographie préparative :

VI.1.3.2.1. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir d'une résine ortho à bas rapport molaire :

Synthèse de la résine ortho :

Dans un réacteur d'un litre équipé d'un système d'agitation et de distillation, 750 g de phénol et une masse de paraforme liée au rapport molaire souhaité ($R_m = \text{nombre de mole de formol} / \text{nombre de mole de phénol}$), sont portés à 100°C. Le catalyseur, 1,125 g d'acétate de zinc (0,15%), est additionné au milieu réactionnel, et le système est mis à distiller en continu jusqu'à élimination totale de l'eau formée par la réaction.

Enrichissement du milieu en isomères à trois noyaux aromatiques :

Distillation :

Le phénol qui n'a pas réagi est distillé sous vide pour obtenir un phénol résiduel inférieur à 10%. Une masse de 32,5 g de résine est à nouveau distillée. Le bilan de cette distillation est décrit par le Tableau 30.

TABLEAU 30 : Distillation sous vide d'une résine ortho :

N° FRACTION	Température	masse recueillie	NATURE
1	100°C (50 mm Hg)	5,5 g	phénol+bisphénol F
2	155°C (0,3 mm Hg)	10,4 g	bisphénol F
3	145°C (0,2 mm Hg)	7 g	70% <i>oo</i> 'DPM+30% <i>op</i> 'DPM
4 non distillable	T final bain à 205°C	9,6 g	résine riche en molécules 3 noyaux

Pré-purification sur une courte colonne de silice:

La séparation du résidu de distillation en chromatographie sur couche mince (silice Kieselgel 100, épaisseur 0,2 mm), s'effectue avec un mélange éluant de CHCl₃/CH₃OH dans la proportion 96/4 en volume. Il est acidifié à l'aide d'acide acétique R.P. à raison de 2 ml par litre de mélange éluant.

La pré-purification s'effectue sur une colonne de 16 mm de diamètre avec une hauteur de 4 cm de silice Kieselgel 100. Le diamètre de particule est de 63 à 200 µm (70-230 mesh). Une masse de 3 g de résidu est dissoute dans 7 ml de solvant d'éluion, puis cette solution est déposée en tête de colonne. Elle est éluee par un mélange CHCl₃/CH₃OH dans la proportion 98/2 en volume. Après passage de 25 ml de solvant, pratiquement la totalité des produits est recueillie. L'évaporation à sec de cette fraction fournit 2,9 g d'un produit jaune (contre 3 g d'un produit marron foncé au départ).

Fractionnement sur colonne de silice du mélange d'isomères à trois noyaux aromatiques :

Dans 70 ml de solvant, 50 g du résidu pré-purifié sont dissous. Cette solution est déposée en tête d'une colonne. Son diamètre est de 55 mm, et, elle est remplie sur une hauteur de 20 cm, de silice Kieselgel 100, de granulométrie 63 à 200 μm (70-230 mesh). Les produits sont élués par un mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ dans la proportion 99/1 en volume. Ce solvant est nettement moins éluant que précédemment, afin de mieux fractionner.

Cinquante fractions différentes sont collectées. Après étude par CCM, elles sont rassemblées pour ne plus former que 6 fractions parfaitement distinctes. Leurs compositions, déterminées par analyse HPLC, sont décrites dans le Tableau de la Figure 8.b .

Après avoir éliminé le solvant, chacune de ces fractions est prête pour être séparée en chromatographie préparative.

VI.1.3.2.2. Préparation de précurseurs à trois noyaux aromatiques à partir des synthèses dirigées:

Dans un ballon de 50 ml, 2,5 g de pp'DPM, 0,25 g d'hydroxyméthylphénol et 10 ml de toluène distillé sont agités vigoureusement jusqu'à la température de 100°C. Le milieu reste hétérogène. Au milieu est additionné 0,1% de catalyseur sous forme d'une solution d'acide sulfurique à 10% .

Après une demi-heure, l'acide sulfurique est neutralisé par la triéthanolamine et le toluène est totalement évaporé. L'échantillon est prêt pour la séparation en chromatographie préparative.

VI.1.3.2.3. Séparation des produits purs par chromatographie préparative :

Conditions de la séparation :

Appareillage :

L'appareil utilisé est un PREP-500 de type Waters avec gradient quaternaire. Il est couplé à un détecteur UV Waters 484. La séparation est réalisée par une colonne à compression radiale remplie de silice greffée C18, avec un diamètre de particule de 4 μm , et une porosité de 150 Å. La longueur utile de la colonne est de 300 mm pour un diamètre de 50 mm.

Détection :

Pour la mise au point de la séparation, la longueur d'onde choisie est 275 nm. Lors de la surcharge, elle est ramenée à 250 nm.

Caractéristiques du mélange éluant :

Le mélange éluant est constitué d'eau milliQ d'une résistivité de 18 MOhm, acidifiée par 2,4 ml d'acide acétique par litre, d'acétonitrile Jansen et de méthanol d'une pureté supérieure à 99%. Tous ces solvants sont filtrés sur membrane Millipore de 0.45µm. Un barbotage continu d'hélium permet de les dégazer.

Obtention des précurseurs purs :

Procédure :

La fraction 2 (8 à 17) est la plus importante en masse : 16 g. Pour la mise au point du gradient définitif, chaque essai de séparation est réalisé sur 400 mg de cette fraction, dissoute dans une quantité minimale d'acétonitrile, 2.5 ml.

La masse admissible de surcharge est estimée entre 2 et 4 g. La complexité du mélange est telle, qu'une plus forte surcharge entraîne l'interpénétration des pics.

Au cours de l'analyse chromatographique, de multiples fractions sont collectées et les pieds de pics sont éliminés. Après contrôle de la composition en chromatographie analytique, les solvants organiques sont évaporés. Les précurseurs à trois noyaux aromatiques, insolubles dans l'eau, précipitent sous forme de cristaux blancs. Si le produit n'est pas suffisamment pur, il ne cristallise pas, mais démixe sous forme d'une huile.

VI.1.4. Caractéristiques spectrochimiques des précurseurs :

Les points de fusion sont mesurés sur un appareil automatique Mettler FP1. Les spectres de masse sont enregistrés avec un appareil Nermag R10 10H, par impact électronique en exposition directe (anode positive, 8 mA/sec, 70 ev).

Les spectre RMN sont enregistrés à la fréquence de 300 MHz, sur un BRUCKER AC-300. Les échantillons sont mis en solution dans le méthanol deutéré. La référence est son pic caractéristique fixé à 49,00 ppm en RMN du ^{13}C , et à 3,30 ppm en RMN du ^1H .

VI.1.4.1. Précurseurs à un noyau aromatique :

VI.1.4.1.1. Caractéristiques physiques :

TABLEAU 31:

Produit		Point de fusion (en °C)		Aspect
Nom	Abréviation	Trouvé	Littérature	
2-hydroxyméthylphénol	oHMP	87,4	86	cristaux
4-hydroxyméthylphénol	pHMP	122,4	123,5	poudre

VI.1.4.1.2. Caractéristiques spectrochimiques :

Analyse en spectrométrie de masse :

TABLEAU 32 :

Molécule		m/e								Pic de l'ion moléculaire	
oHMP	Principaux ions fragments	51 (33)			78 (64)		106 (77)				124 (100)
	Fragments en plus faible abondance			77 (20)							
pHMP	Principaux ions fragments	51 (24)		77 (41)		95 (46)		107 (26)	123 (51)		124 (100)
	Fragments en plus faible abondance		65 (16)		78 (15)		106 (17)				

Remarque : () : Abondance du fragment ou de l'ion moléculaire
Tous les fragments d'abondance inférieure à 10% n'ont pas été notifiés dans cette table.

Des processus de fragmentation de l'o- et du pHMP sont inspirés du livre : Mc LAFFERTY (Figure 47). Le processus (1) proposé pour l'oHMP explique les principaux ions fragments du spectre de masse.

Par contre, les deux processus (1) et (2) sont nécessaires pour expliquer la fragmentation du pHMP. Les ions fragments les plus abondants correspondent processus (2). La présence des ions fragments les moins abondants est expliquée par le processus (1) appliqué au pHMP.

Analyse RMN :

Les spectres RMN du ^1H et du ^{13}C et les spectres de masse confirment la formule de ces deux précurseurs méthylolés (Tableaux 33 et 34).

TABLEAU 33: Attribution des bandes en RMN du proton de l'o- et du pHMP :

Produit	type	Déplacements chimiques (ppm)	I	Attribution des bandes
oHMP	singulet	4,68	4	P-CH ₂ -O
	massif large	4,96		P-OH et P-CH ₂ -OH
	3 multiplets fins	6,81	2	H6, H4
		7,09	1	H5
		7,25	1	H3
pHMP	singulet	4,48	2	P-CH ₂ -O
	Massif large	5,21	2	P-OH et P-CH ₂ OH
	Système AB	J=8,43		protons aromatiques
		A=7,17	2	A : H3, H5
	B=6,78	2	B: H2, H6	

I : Intégration

TABLEAU 34 : Attribution des bandes en RMN du ^{13}C de l'o- et du pHMP :

PRODUIT	Déplacements chimiques des carbones aromatiques (ppm)						CH ₂ OH	
	1	2	3	4	5	6	ortho	para
oHMP	156,06	128,16	129,41	120,41	129,32	115,86	61,16	
pHMP	157,62	116,4	129,82	133,28	129,82	116,04		65,01

VI.1.4.2. Précurseurs à deux noyaux aromatiques :

VI.1.4.2.1. Caractéristiques physiques :

TABLEAU 35

Produit		Point de fusion (en °C)		Aspect
Nom	Abréviation	Trouvé	Littérature	
2,2'-dihydroxydiphénylméthane	oo'DPM	120	119	cristaux
2,4'-dihydroxydiphénylméthane	op'DPM	118,5	119,5	cristaux
4,4'-dihydroxydiphénylméthane	pp'DPM	160,5	162	poudre

VI.1.4.2.2. Caractéristiques spectrochimiques :

Analyse en spectrométrie de masse :

TABLEAU 36:

Molécule		m/e								Pic de l'ion moléculaire	
oo'DPM	Principaux ions fragments					94 (25)	107 (100)				200 (42)
	Fragments en plus faible abondance	51 (11)			77 (12)				152 (12)	181 (9)	
op'DPM	Principaux ions fragments					94 (29)	107 (100)				200 (53)
	Fragments en plus faible abondance	51 (13)	55 (13)		77 (15)				152 (13)	181 (9)	
pp'DPM	Principaux ions fragments					94 (32)	107 (100)				200 (56)
	Fragments en plus faible abondance	51 (20)	55 (17)	65 (9)	77 (18)			115 (11)	152 (16)	199 (13)	

Remarque : () : Abondance du fragment ou de l'ion moléculaire
Tous les fragments, d'abondance inférieure à 10%, n'ont pas été notifiés dans cette table.

La masse moléculaire de chaque isomère est confirmée par l'analyse en spectrométrie de masse. Des processus de fragmentation du bisphénol F sont proposés pour expliquer les principaux ions fragments $m/e=107$ et $m/e=94$ (Figure 48). Le processus (5) permet d'expliquer la présence de l'ion fragment à $m/e=181$. Dans ce mécanisme de fragmentation, le pont méthylène doit être en ortho de l'hydroxyle phénolique. Cette tendance est confirmée par le spectre de masse du pp'DPM dans lequel aucun ion fragment n'apparaît à $m/e=181$.

Analyse en RMN :

Leur structure est confirmée par analyse en RMN du ^{13}C (Figure 49). Par comparaison avec les données de la littérature. Les valeurs de déplacements chimiques obtenues pour l'oo'DPM montrent des écarts inférieurs à 0,2 ppm. Par contre, pour certains carbones de l'op'DPM, des écarts de l'ordre de 1 ppm apparaissent. Dans le cas du pp'DPM, seuls les carbones para substitués présentent une différence notable de 0,7 ppm.

En RMN du ^1H , les protons aromatiques des isomères du bisphénol F apparaissent sous la forme de massif entre 6,5 et 7,2 ppm. Les déplacements chimiques obtenus pour les protons méthylènes sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous.

TABLEAU 37 : Déplacements chimiques des protons méthylènes dans les isomères du bisphénol F :

Précurseur	Déplacement chimique en RMN du ^1H (en ppm)	Attribution de la bande RMN
oo'DPM	3,89	-CH ₂ - ortho-ortho'
op'DPM	3,82	-CH ₂ - ortho-para'
pp'DPM	3,73	-CH ₂ - para-para'

VI.1.4.3. Précurseurs à trois noyaux aromatiques :

VI.1.4.3.1. Caractéristiques physiques :

TABLEAU 38:

Produit		Point de fusion (en °C)		Aspect
Nom	Abréviation	Trouvé	Littérature	
2, 6-bis-(2-hydroxybenzyl)phénol	ooooTPM	162,5	160	cristaux
2-(2-hydroxybenzyl)-6-(4-hydroxybenzyl)phénol	oopTPM	135,5	131-132	cristaux
2, 4-bis-(2-hydroxybenzyl)phénol	oopoTPM	127	123-125	poudre
2-(2-hydroxybenzyl)-4-(4-hydroxybenzyl)phénol	oopTPM	***	***	résineux
2-(4-hydroxybenzyl)-4-(2-hydroxybenzyl)phénol	opopTPM	133,5	***	poudre
2-(4-hydroxybenzyl)-4-(4-hydroxybenzyl)phénol	poppTPM	149	***	poudre

VI.1.4.3.2. Caractéristiques spectrochimiques des précurseurs à trois noyaux aromatiques :

Analyse en spectrométrie de masse :

Les spectres de masse des six précurseurs à trois noyaux aromatiques sont rassemblés sous forme d'un Tableau sur la Figure 50. Globalement, la fragmentation de ces molécules commence par la perte d'un gros fragment de masse 93 ou 94 g/mole selon les processus (3) et (4) de la Figure 48. Il en résulte les ions fragments $m/e=212$ et 213 . Par le processus (5) l'ion fragment $m/e=213$ perd une molécule d'eau est aboutis à $m/e=195$. La présence de l'ion fragment $m/e=200$, qui correspond à une molécule de bisphénol F, est expliquée par le processus (4). $m/e=107$ et 199 sont retrouvés par l'intermédiaire du processus (4).

Analyse en RMN :

L'attribution des bandes en RMN du ^{13}C est présentée sous forme de tableaux en Figure 51, 52. Grâce aux symétries que possèdent certaines molécules, et, aux bandes caractéristiques des ponts méthylènes entre 29 et 42 ppm, chaque isomère est facilement identifié.

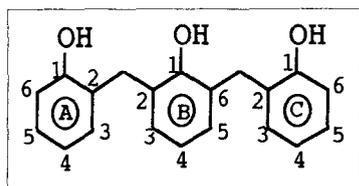
Par comparaison avec les données de la littérature, les déplacements chimiques obtenus pour les molécules à trois noyaux aromatiques montrent des écarts relativement faibles qui se situent entre 0,1 et 0,4 ppm. Cependant, pour les carbones para, substitués par un proton ou un méthylène, les écarts sont de l'ordre de 0,6 à 1 ppm. La même tendance est observée pour les carbones porteurs d'hydroxyles.

En RMN ^1H , le massif caractéristique des protons aromatiques est situé entre 6,5 et 7,5 ppm et il n'est pas exploitable. Par contre, les valeurs de déplacement chimique des bandes caractéristiques des protons méthylènes sont rassemblés dans le tableau 39.

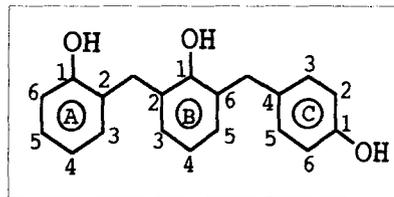
- FIGURE 51 -

Attribution des bandes en RMN du carbone 13 pour les molécules à trois noyaux aromatiques :

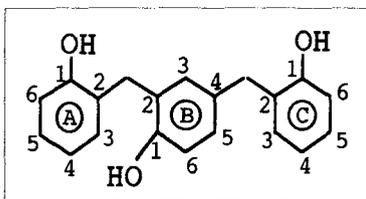
Solvant : méthanol deutéré



ooooTPM



ooooTPM



oopoTPM

PRODUIT	CYCLE	CARBONES AROMATIQUES						-CH ₂ -		
		1	2	3	4	5	6	pp'	op'	oo'
ooooTPM	A	155,27 [155,2]	128,65 (1) [128,4]	131,55 (2) [131,4]	121,05 (2) [120,8]	128,21 (2) [128,0]	115,84 (2) [115,7]			31,21 [31,3]
	B	153,12 [152,1]	129,11 (1) [128,6]	129,45 (2) [129,3]	121,13 (1) [120,8]	129,45 [129,3]	129,11 [128,6]	***	***	***
ooooTPM	A	154,73 [154,8]	128,6 (0,5) [128,2]	131,57 (1) [131,3]	121,34 (1) [120,9]	128,38 (1) [127,9]	115,79 (1) [115,6]			31,57 [31,4]
	B	153,21 [153,4]	130,43 (0,5) [***]	129,36 (1) [129,0]	121,06 (1) [120,3]	129,46 (1) [129,0]	129,2 (0,5) [128,4]	***	***	***
	C	156,19 [156,7]	115,92 (2) [115,7]	130,86 (2) [130,6]	133,46 (0,5) [132,5]	130,86 (2) [130,6]	115,92 [115,7]		36,06 [35,9]	
oopoTPM	A	155,47 [155,7]	128,73 (0,5) [128,6]	131,33 (1) [131,1]	120,88 (1) [120,3]	128,62 (1) [128,4]	115,77 [115,4]			30,92 [30,8]
	B	153,48 [153,7]	128,16 (0,5) [127,8]	132,2 (1) [132,2]	133,79 (0,5) [133,2]	127,89 (1) [127,4]	116 [116,6]	***	***	***
	C	155,91 [156,1]	129,58 (0,5) [129,5]	131,31 (1) [130,3]	120,47 (1) [119,9]	128,06 (1) [127,6]	115,91 [115,4]		35,66 [35,5]	

() : hauteur relative du pic dans le spectre RMN du carbone 13

[] : déplacement chimique relevé dans la littérature (R.A. PETHRICK, 1986)

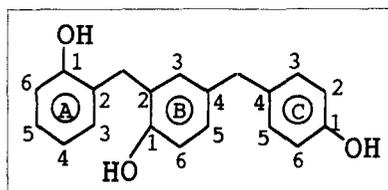
Remarques : Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

La référence est le pic caractéristique du méthanol deutéré pointé à 49,00 ppm.

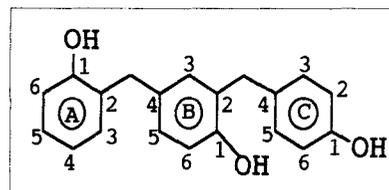
- FIGURE 52 -

Attribution des bandes en RMN du carbone 13 pour les molécules à trois noyaux aromatiques :

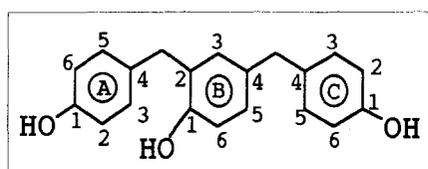
Solvant : méthanol deutéré



ooppTPM



opopTPM



poppTPM

PRODUIT	CYCLE	CARBONES AROMATIQUES						-CH ₂ -		
		1	2	3	4	5	6	pp'	op'	oo'
ooppTPM	A	155,29 [155,7]	128,55 (2/3) [128,6]	131,34 (1) [131,1]	120,94 (1) [120,3]	128,45 (1) [128,2]	115,92 [115,8]			31,14 [30,8]
	B	153,4 [153,8]	128,25 (2/3) [128]	131,89 (1) [131,9]	134,54 (2/3) [133,9]	128,12 (1) [127,6]	116 [115,8]	***	***	***
	C	155,96 [156,8]	115,92 [115,8]	130,63 (2) [130,3]	134,24 (2/3) [133,4]	130,63 [130,3]	115,92 [115,8]	40,97 [41,0]		
opopTPM	A	155,52 [156,1]	129,43 (2/3) [129,6]	131,28 (1) [130,9]	120,57 [119,9]	128,32 (1) [128,1]	115,75 [115,4]		35,95 [35,5]	
	B	153,57 [154,1]	129,01 (2/3) [128,9]	132,01 (1) [132,0]	133,32 (2/3) [132,7]	127,87 (1) [127,4]	115,75 [115,4]	***	***	***
	C	155,57 [156,6]	115,75 [115,6]	130,64 (2) [130,4]	133,64 (2/3) [133,0]	130,64 [130,4]	115,75 [115,6]		36,04 [35,7]	
poppTPM	A	156,19 [156,6]	115,87 [115,6]	130,77 (2) [130,5]	133,65 (1/2) [132,9]	130,77 (2) [130,5]	115,87 [115,6]		35,75 [35,7]	
	B	154,15 [154,2]	129,43 (1/2) [129,1]	131,86 (1) [131,7]	134,33 (1/2) [133,5]	128,22 (1) [127,9]	115,87 [115,5]	***	***	***
	C	156,32 [156,7]	115,98 [115,8]	130,64 (2) [130,3]	134,1 (1/2) [133,5]	130,64 [130,3]	115,98 [115,8]	41,16 [41,0]		

() : hauteur relative du pic dans le spectre RMN du carbone 13

[] : déplacement chimique relevé dans la littérature (R.A. PETHRICK, 1986)

Remarques : Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

La référence est le pic caractéristique du méthanol deutéré pointé à 49,00 ppm.

TABLEAU 39 : Déplacements chimiques des protons méthylènes dans les isomères à trois noyaux aromatiques :

Précurseur	Déplacement chimique en RMN du ^1H (en ppm)	Attribution de la bande RMN
oooooTetraPM	3,89(2)	-CH ₂ - ortho-ortho'
	3,92(1)	-CH ₂ - ortho-ortho'
ooppTPM	3,65(1)	-CH ₂ - para-para'
	3,86(1)	-CH ₂ - ortho-ortho'
oopoTPM	3,78(1)	-CH ₂ - ortho-para'
	3,85(1)	-CH ₂ - ortho-ortho'
ooooTPM	3,89	-CH ₂ - ortho-ortho'
oopTPM	3,84(1)	-CH ₂ - ortho-para'
	3,88(1)	-CH ₂ - ortho-ortho'
opopTPM	3,82	-CH ₂ - ortho-para'
poppTPM	3,74(1)	-CH ₂ - ortho-para'
	3,68(1)	-CH ₂ - para-para'

() : intégration relative de la bande.

Trois régions distinctes, séparées de moins de 0,1 ppm sont attribuées aux ponts méthylènes oo', op', et pp'. Le pont oo' se situe entre 3,85 et 3,92 ppm, le pont op' entre 3,78 et 3,84 ppm, et le pont pp' entre 3,65 et 3,73 ppm. Cette faible différence explique les difficultés rencontrées, pour quantifier les proportions relatives de ponts méthylènes à l'aide de la RMN du proton.

VI.1.4.4. Précurseur à quatre noyaux aromatiques :

VI.1.4.4.1. Caractéristiques physiques :

TABLEAU 40 :

Produit		Point de fusion (en °C)		Aspect
Nom	Abréviation	Trouvé	Littérature	
2, 2'-dihydroxy-3, 3'-bis-(2-hydroxybenzyl)diphénylméthane	000000-TetraPM	159,5	161-162	cristaux

VI.1.4.4.2. Caractéristiques spectrochimiques :

Analyse en spectrométrie de masse :

TABLEAU 41:

Molécule		m/e									Pic de l'ion moléculaire
000000-TetraPM	Principaux ions fragments	55 (37)	65 (27)	77 (32)		79 (26)	94 (27)	107 (52)		119 (32)	
	Fragments en plus faible abondance				78 (11)				115 (12)		
	Principaux ions fragments						195 (37)	197 (23)			
	Fragments en plus faible abondance	141 (15)	152 (12)	159 (11)	165 (11)	181 (12)			199 (17)	200 (11)	
	Principaux ions fragments	211 (38)	212 (49)	213 (23)							412 (62)
	Fragments en plus faible abondance				300 (20)	306 (12)	318 (11)			413 (14)	

Remarque : () : Abondance du fragment ou de l'ion moléculaire
Tous les fragments, d'abondance inférieure à 10%, n'ont pas été notifiés dans cette table.

Analyse en RMN :

L'attribution des différentes bandes du spectre RMN du ^{13}C de l'oooooTetraPM sont rassemblées sur la Figure 53. En RMN ^1H , le massif caractéristique des protons aromatiques est situé entre 6,6 et 7,2 ppm. et il n'est pas exploitable. Par contre, les valeurs de déplacements chimiques des bandes caractéristiques des protons méthylènes sont rassemblées dans le Tableau 42.

TABLEAU 42 : Déplacements chimiques des protons méthylènes dans le précurseur à quatre noyaux aromatiques :

Précurseur	Déplacement chimique en RMN du ^1H (en ppm)	Attribution de la bande RMN
oooooTetraPM	3,89(2)	-CH ₂ - ortho-ortho'
	3,92(1)	-CH ₂ - ortho-ortho'

VI.2. EXPLOITATIONS ANALYTIQUES PERMISES PAR LES PRÉCURSEURS

VI.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire des résines formophénoliques :

VI.2.1.1. Appareillage :

Toutes ces expériences RMN sont réalisées sur l'appareil BRUCKER AC-300.

VI.2.1.2. Mesure du rapport molaire et de la longueur moyenne de chaîne par RMN du proton:

Dans un tube de 5 mm de diamètre, 100 mg d'ooooTPM, de poppTPM ou d'oopTPM sont dissous dans 0,5 ml de CD₃OD. Les paramètres d'enregistrement sont rassemblés dans le Tableau 43 ci-dessous.

TABLEAU 43: Paramètres d'enregistrement et de traitement :

NS	O1	SW	SW	SI	LB
64	5600 Hz	24,5 ppm	7352 Hz	32	0,2

La phase est ajustée sur la totalité du spectre, et la correction de ligne de base n'est effectuée que dans le cas d'une dérive notable de l'intégrale.

Après l'intégration des spectres des molécules modèles : l'ooooTPM et l'oopTPM, la longueur moyenne de chaîne et le rapport molaire sont calculés (cf. III.1.3.2).

VI.2.1.3. Analyse quantitative en RMN du carbone 13 :

VI.2.1.3.1. Mesure des temps de relaxation longitudinale T1:

Dans un tube RMN de 5 mm de diamètre, 100 mg d'ooooTPM, de poppTPM ou d'oopTPM sont dissous dans 0,5 ml de CD₃OD. Avant la mesure des T1, les tubes RMN sont à dégazer aux ultrasons.

La mesure de T1 est effectuée par inversion-récupération selon la séquence : 180°- t- 90°. t est le temps d'attente avant récupération.

Avec la liste des paramètres rassemblés sur la Figure 54.b, 6 à 7 spectres sont enregistrés avec des temps d'attente avant récupération, qui englobent le temps de relaxation longitudinale T1. La mesure achevée, les spectres sont normalisés entre eux. Pour chaque bande caractéristique d'un carbone, la courbe de la forme mathématique : $Y = A3 + A2 * EXP(-t / T1)$, est calculée par l'ordinateur pour approcher au mieux les points expérimentaux. La valeur de T1 est déduite de la fonction résultante.

Dans le cas du poppTPM, 6 spectres ont été enregistrés pour des temps t égaux à 40, 20, 8, 2,0.5, et 0.1 secondes (Figure 54.a). Puis après normalisation, le calcul de T1 est effectué pour la bande à 116 ppm. La valeur de T1 pour le C-H aromatique ortho est de 2,2 secondes (Figure 54.b). Pour mesurer l'influence du chrome Acac, 12 à 15 mg de cette substance sont additionnés.

VI.2.1.3.2. Analyse quantitative en RMN du carbone 13 :

Paramètres optimaux de mesure :

Afin de réaliser une mesure correcte en RMN du ^{13}C quantitatif, l'effet NOE provoqué par le découpleur est supprimé par la séquence "GATED INVERSE". Le temps d'attente choisi égal à deux secondes ($10 * T1$), est minimisé grâce à la mesure des T1 en présence de chrome Acac . Les paramètres choisis pour l'analyse sont précisés dans le Tableau 44.

TABLEAU 44 : Paramètres d'analyse en RMN du ^{13}C quantitatif:

notation AC-300	PW	D1	SI	SW	NS	At ou AQ
paramètre d'analyse	temps impulsion (angle)	temps d'attente	espace mémoire pour les données	fenêtre d'enregistrement	nombre accumulation	temps acquisition
notation anglo-saxonne	pulse width	delay		sweep width	scan number	aquisition time
unité	µs	s	kO	Hz		s
Paramètre d'analyse quantitative	5 (90°)	2	128	35000 (470ppm)	8000	1,835

Traitement de la FID :

Cette méthode de traitement doit être identique pour chaque analyse comparée :

- Correction de la FID :

Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, la FID est multipliée par une fonction exponentielle $e^{(-LB)}$, puis la transformée de Fourier du signal corrigé est calculée.

- Phasage du spectre :

la correction de phase est effectuée sur le pic le plus intense, et la correction de la ligne de base est ajustée sur les autres pics. Ces deux opérations doivent conserver la forme générale du spectre.

- Correction manuelle de la ligne de base :

Une courbe est manuellement ajustée puis soustraite à la ligne de base.

- Intégrale :

Chaque massif est intégré dans des bornes d'intégration minimales, avec des valeurs identiques pour chaque analyse comparée.

Intégration globale du spectre :

Chaque massif est intégré selon des bornes parfaitement déterminées, qui resteront identiques pour chaque analyse comparée (Tableau 45 et 46).

TABLEAU 45 : Bornes d'intégration pour le spectre RMN de l'ooooTPM :

Molécule étalon ooooTPM	Bornes d'intégration en ppm
-CH₂- ortho-ortho'	30,5 à 31,8
C-H ortho	115,2 à 116,5
C-H para	120,5 à 121,8
C-H méta et C-CH₂ ortho et para	127,6 à 132,2
C-OH interne	152,2 à 153,2
C-OH externes	154,4 à 155,6

TABLEAU 46 : Bornes d'intégration pour le spectre RMN de l'oopTPM :

Molécule étalon oopTPM	Bornes d'intégration en ppm
-CH ₂ - ortho-ortho'	30,4 à 32,4
-CH ₂ - ortho-para'	35,2 à 36,8
C-H ortho	114,4 à 117,3
C-H para	120,0 à 122,4
C-H méta et C-CH ₂ ortho et para	127,0 à 134,9
C-OH interne-externes	152,3 à 156,55

Pour déterminer la valeur d'intégration de chaque massif, toutes les aires sont additionnées, et la somme est divisée par le nombre théorique de carbone de la molécule modèle. Il suffit ensuite de diviser l'aire de chaque massif par le résultat qui vient d'être calculé.

VI.2.1.3.3. Mesure rapide en RMN du carbone 13 quantitatif :

Les paramètres d'enregistrement de la FID dans cette procédure sont rassemblés dans le Tableau 47.

TABLEAU 47 : Paramètres d'enregistrement de la FID pour une mesure rapide en RMN ¹³C quantitatif:

notation AC-300	PW	D1	SI	SW	NS	At ou AQ
unité	μs	s	kO	Hz		s
Paramètre d'analyse quantitative	5 (90°)	1	64	35000 (470 ppm)	8000	0,9

Avant le traitement, Un "Zero Filling" est effectué sur la FID (SI = 128 et TD = 64). La correction exponentielle est d'un facteur LB = 5 et le traitement du spectre est réalisé selon la procédure déjà décrite.

VI.2.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance : HPLC :

VI.2.2.1. Appareillage :

- Le système chromatographique à détecteur monocanal est équipé d'une pompe VARIAN 5500, pilotée par un système informatique Vista 402. Son détecteur est un VARIAN UV-200. L'analyse chromatographique est enregistrée par l'intermédiaire d'une station WATERS, pour ensuite être traitée par le logiciel d'exploitation Millennium.

- Le système multicanal est équipé d'une pompe VARIAN 5000 et d'un détecteur à barrette de diodes WATERS 990 avec son logiciel d'exploitation WATERS 991.

- La colonne est une Novapak de marque WATERS à compression radiale, d'un diamètre de 8 mm et d'une longueur de 100 mm. La phase stationnaire est une silice greffée C18 de granulométrie 4µm et de porosité 60Å.

VI.2.2.2. Conditions d'analyse :

VI.2.2.2.1. Détection et solvants :

Dans le cas du système monocanal, les analyses chromatographiques sont enregistrées à la longueur d'onde de 275 nm. La séparation est obtenue l'aide d'un gradient ternaire eau-acétonitrile-méthanol. L'eau est permutée, puis purifiée avec un système MILLIPORE pour avoir une résistivité de 18 MOhm. Elle est ensuite acidifiée par de l'acide phosphorique R.P. à raison de 2,5 ml d'acide par litre d'eau. L'acétonitrile et le méthanol de marque Scharlaui sont de qualité HPLC.

VI.2.2.2.2. Préparation d'un échantillon :

la résine (50 à 60 mg) est dissoute dans 10 ml d'une solution constituée de méthanol, d'acétonitrile (50/50), et de 0,2 g/l de 4-méthoxybenzamide (étalon interne).

VI.2.2.3. Identification des précurseurs :

VI.2.2.3.1. Par les temps de rétention :

Les précurseurs de Novolaques à deux et trois noyaux aromatiques sont séparés et identifiés au moyen d'échantillons authentiques.

Un premier massif à un temps de rétention supérieur à 35 minutes représente des molécules linéaires de 4 à 7 noyaux aromatiques, alors que le massif entre 50 et 70 minutes correspond aux systèmes de hauts poids moléculaires.

VI.2.2.3.2. Par les spectres UV :

Sur un pic parfaitement résolu dans un chromatogramme HPLC, une correction du spectre UV doit être effectuée. La ligne de base à gauche et à droite du pic chromatographique est moyennée, puis soustraite au spectre UV extrait du pic. L'intensité de ce dernier ne devra pas dépasser une unité d'absorbance (limite de validité de la loi de Beer-Lambert). Afin d'accentuer les différences, la dérivée première et seconde de chaque spectre peut être calculée.

VI.2.2.4. Détermination des coefficients de réponse relatifs :

VI.2.2.4.1. Précurseurs à un et deux noyaux aromatiques :

L'étalon interne (EI) utilisé est le 4-méthoxybenzamide d'une pureté supérieure à 99%. Les isomères du bisphénol F et les monométhylolphénols synthétisés (cf. VI.1.1.2 et VI.1.2), ont une pureté supérieure à 99%.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, cinq solutions sont préparées. La concentration en étalon interne est constante et égale à celle, qui sera utilisée pour analyser des échantillons. Après avoir analysé les solutions à la longueur d'onde de 275 nm, et déterminé l'intégration de chaque pic, il suffit de tracer la courbe (Aire produit/Aire Etalon Interne) en fonction de (Masse produit/Masse Etalon Interne). La pente de la droite (K) est le coefficient d'absorption relatif à l'étalon interne.

Par cette méthode, cinq précurseurs et le phénol sont étudiés :

- le phénol,
- l'oHMP, le pHMP,
- l'oo'DPM, l'op'DPM, et le pp'DPM.

Les courbes obtenues sont de la forme mathématique $Y = K \cdot X + b$. La pente K correspond au coefficient de réponse relatif à l'étalon interne, et b est une valeur proche de zéro.

VI.2.2.4.2. Précurseurs à trois et quatre noyaux aromatiques :

Les isomères à trois noyaux aromatiques ont une pureté convenable (cf. II.3.3.4.3). Par la même méthode que précédemment, les courbes d'étalonnages : (Aire pic produit/Aire étalon interne)=f(Masse de produit/Masse d'étalon interne) sont tracées pour ces sept précurseurs :

- le poppTPM, l'ooppTPM, l'opopTPM, l'ooopTPM, l'ooooTPM
- et l'ooooooTetraPM.

VI.3. RÉACTIVITÉ ET BRANCHEMENT DU NOYAU PHÉNOLIQUE

VI.3.1. Systèmes catalysés par les acides sulfurique et oxalique

VI.3.1.1. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :

VI.3.1.1.1. Action des monométhylolphénols sur le phénol :

Dans un réacteur, 10g de phénol ($106 \cdot 10^{-3}$ mole) et 1,47g d'o- ou de pHMP ($11,8 \cdot 10^{-3}$ mole) sont portés à une température de 100°C (bain d'huile à 110°C).

Des prélèvements réguliers sont réalisés pour des analyses HPLC. Au temps $t = 0$, 1 goutte d'acide sulfurique à 10% est additionnée (soit $2,42 \cdot 10^{-4}$ mole).

VI.3.1.1.2. Action des monométhylolphénols sur chaque isomère du bisphénol F :

Les conditions opératoires sont spécifiées dans la partie expérimentale (cf. VI.1.3.1).

VI.3.1.2. Réactivité des méthylols ortho et para phénoliques :

Des quantités égales d'ortho et de para hydroxyméthylphénol, 0,735g ($5,9 \cdot 10^{-3}$ mole), sont mélangées à 10g de phénol ($106 \cdot 10^{-3}$ mole) et portées à 100°C. Puis 0,1g de catalyseur, l'acide malonique ou l'acétate de zinc sont ajoutés (soit 1% par rapport au phénol). À intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués pour être analysés en HPLC.

Les résultats chromatographiques sont normalisés par le programme informatique. Puis, les courbes $\ln([\text{oHMP}]/[\text{oHMP}]_0)$ et $\ln([\text{pHMP}]/[\text{pHMP}]_0)$ sont tracées en fonction du temps. $[\text{oHMP}]_0$ représente la concentration en mole d'o-hydroxyméthylphénol au temps $t = 0$ (Annexe 7).

VI.3.1.3. Vérification expérimentale du modèle :

VI.3.1.3.1. Par la synthèse d'une résine à bas rapport molaire :

Présentation :

Afin de vérifier la validité de cette modélisation, les premiers stades de la synthèse d'une résine sont suivis par analyse HPLC. Deux catalyseurs sont étudiés : l'acide sulfurique et l'acide oxalique.

Procédé opératoire :

800g de phénol et le catalyseur acide (1,7 g d'acide sulfurique ou 8 g d'acide oxalique) sont placés dans un réacteur et amenés à la température de 100°C. Quatre fois 34,5g de formol 37 sont additionnés à l'aide d'une pompe doseuse pour donner respectivement les rapports molaires formol/phénol 0.05, 0.1, 0.15, et 0.2 . À la fin de chaque addition, le milieu réactionnel est mis à condenser pendant 45 minutes, puis un échantillon est prélevé pour être analysé par HPLC. Lors de cette synthèse, la température est maintenue entre 100 et 110°C.

VI.3.1.3.2. Par analyse quantitative en RMN du ¹³C :

présentation :

La RMN du ¹³C d'une résine formophénolique présente deux bandes parfaitement résolues à 115 et 121 ppm. Elles sont attribuées respectivement au CH ortho et au CH para. L'analyse quantitative en RMN du ¹³C permet l'intégration relative de ces deux massifs.

Conditions opératoires :

Afin de vérifier les résultats prédits par le modèle par la technique RMN, deux résines modèles sont synthétisées en présence d'acide sulfurique ou d'acide oxalique avec un rapport molaire initial formol/phénol de 0,72 (cf. VI.4.3.1). Elles ont un bas phénol résiduel (<0,5%) afin de ne pas interférer sur la mesure du taux de sites libres ortho et para. Elle sont ensuite analysée quantitativement en RMN du ¹³C (cf. VI.2.1.3.2).

VI.3.2. Systèmes catalysés par l'acétate de zinc :

VI.3.2.1. Réactivité des positions ortho et para phénoliques :

Dans un réacteur, 10g de phénol (106.10^{-3} mole) et 1,47g d'o- ou de pHMP ($11,8.10^{-3}$ mole) sont chauffés à une température de 100°C (bain d'huile 110°C). Au temps $t = 0$, 0.1g d'acétate de zinc sont additionnés (soit 1% par rapport au phénol). Plusieurs échantillons sont prélevés pendant la réaction et analysés par HPLC.

VI.3.2.2. Réactivité relative des ortho et para méthylols :

L'ortho et le para méthylolphénol sont mis à réagir en compétition avec le phénol à la température de 100°C. Le catalyseur est l'acétate de zinc. La procédure est déjà décrite dans la partie VI.3.1.1.2 .

VI.3.3. Mesure de l'orientation structurale des différentes classes de catalyseur:

VI.3.3.1. Mode opératoire :

Un mélange de 10 g. de phénol (106.10^{-3} mole), et, de 1,47g de saligénine ($11,8.10^{-3}$ mole) est porté à 100°C. Après 15 minutes de chauffage, le catalyseur est ajouté. Des prélèvements successifs sont effectués (2 gouttes, environ 60 mg). Comme le taux de catalyseur n'influence pas le branchement, 1% en poids par rapport au phénol est additionné au milieu réactionnel. Ces mesures en poids et non en mole sont habituelles sur sites industriels.

Les prélèvements sont dissous dans un mélange constitué, de méthanol, du 4-méthoxybenzamide (étalon interne), et de triéthanolamine, dans le cas où la neutralisation d'un catalyseur acide est nécessaire. L'analyse par HPLC de chaque échantillon permettra de dresser le bilan quantitatif des réactifs et des produits de la réaction.

VI.3.3.2. Traitement des résultats :

L'influence de ces catalyseurs est mesurée à l'aide de plusieurs grandeurs qui proviennent du traitement informatique des chromatogrammes d'analyse HPLC. Le taux d'isomères oo'- et op'DPM et le taux d'ortho substitution sont calculés à partir des précurseurs à deux et à trois noyaux aromatiques. La constante de vitesse de la réaction est obtenue en traçant la courbe $\ln[\text{oHMP}]$ en fonction du temps, après normalisation des analyses chromatographiques (Annexe 7).

VI.4. SYNTHÈSE D'UNE RÉSINE A RÉTICULATION RAPIDE :

VI.4.1. Techniques de contrôles sur site industriel :

Les principales techniques utilisées sur site industriel, et que nous avons employées pour caractériser la résine brute, sont le point de goutte et la chromatographie en phase gaz pour déterminer le taux de phénol résiduel. La masse moléculaire moyenne et la polydispersité de la résine sont mesurées par GPC.

Les poudres à mouler sont préparées par mélange de la résine avec 10% d'HMTA, suivi d'un broyage pendant 1 min 30 sec. Le comportement à la réticulation du composé de résine est apprécié avec la longueur de coulée et le temps de cuisson couramment appelé BZEIT.

VI.4.1.1. Le point de goutte :

Il correspond à la température à laquelle la résine est suffisamment fondue pour former une goutte. Il dépend de la masse moléculaire moyenne et du taux de phénol résiduel.

VI.4.1.2. Le taux de phénol résiduel :

Il est déterminé en chromatographie phase gaz. L'échantillon analysé est préparé par dissolution de 1 g de résine dans une solution d'acétone contenant un étalon interne, l'anisol. Si le phénol résiduel est inférieure au pourcent, ce sont 2g de résine qui sont dissous.

TABLEAU 48 : Conditions chromatographiques en phase gaz pour l'analyse du phénol résiduel :

Colonne			Température (°C)			débit de gaz (ml/min)			
type	ref.	longueur	injecteur	four	détecteur	N2	O2	H2	fuite
capillaire	DB5	25 m	190	gradient	275	2	400	40	70

Gradient : 6 min à 100°C ; puis de 100 à 140°C (10°C/min) ; 4 min à 140°C.

VI.4.1.3. Analyse GPC :

TABLEAU 49 : Conditions d'analyse en chromatographie par perméation de gel :

Colonne			Conditions d'analyse			
Longueur	Diamètre	Remplissage	T four (°C)	Solvant	Débit (ml/min)	Longueur d'onde
300 mm	7,8 mm	ultrastyrigel	30°C	THF	1	275 nm

Système colonnes : Le système est équipé de trois colonnes pour composés de 100, 1000, 10000 Å. L'ensemble est placé dans un four thermostaté.

Dans un flacon, à bouchon teflonné, 20 mg de résine sont dissous dans 10 ml de THF. Le mélange est filtré sur filtre Whatmann en PTFE de 0,45µ, puis analysé en GPC.

VI.4.1.4. La longueur de coulée :

Elle est réalisée sur une plaque de verre dans une étuve à 125°C. Une pastille de 0.5g est placée sur cette plaque de verre. Après 3 minutes celle-ci est inclinée pour une durée de 20 minutes. La résine coule et réticule, la longueur de coulée est alors mesurée. Elle est à la fois liée au point de goutte et à la réactivité.

VI.4.1.5. Temps de cuisson :

le BZEIT est le temps de durcissement sur une plaque chauffante à 150°C de 0.5g de Composés de résine. Ce résultat reste approximatif car il est lié à l'appréciation du manipulateur.

VI.4.1.6. Temps de gel :

Dans un erlem de 50 ml, 10 g de Composés de résine sont ajoutés progressivement à 20 ml d'alcool benzylique, agités vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique. Une température inférieure à 45°C est maintenue à l'aide d'un bain d'huile. La mise en solution dure approximativement deux heures.

Dans un tube à essai spécialement adapté à cette technique (masse moyenne de 9g), 10g de ce mélange sont mis à réticuler à une température de 100°C. Le temps au bout duquel il y a prise en masse du mélange est mesuré à l'aide de l'appareil Gel Norm.

VI.4.2. Synthèse des résines modèles :

VI.4.2.1. Nature des réactifs :

Tous les réactifs proviennent de la société PERSTORP à Brebières. Leurs caractéristiques sont précisées ci-dessous.

VI.4.2.1.1. formol :

TABLEAU 50 : Caractéristiques de trois formes commerciales du formol :

FORMOL	Aspect	Titre en poids (en %)	Acidité (en acide formique)	Densité	Teneur en méthanol	pH en solution aqueuse
Formol 37	liquide	37,0 ± 0,1	0,3 g/l	1,112	0,7 %	***
Formol 51	liquide	51,0 ± 0,1	0,3 g/l	1,157	1 %	***
paraforme	en perle	95,5 ± 1	***	***	0,5 %	4 - 7

VI.4.2.1.2. phénol :

Le phénol utilisé pour les synthèses est un liquide limpide jaune très clair. Dans le cas contraire, il est distillé sous vide avant utilisation. Sa pureté est supérieure à 99,7% et sa teneur en eau est de 0,1%. Sa température de cristallisation se situe entre 40,5 et 41°C.

VI.4.2.2. Synthèse des résines en milieu acide :

Deux catalyseurs acides sont couramment utilisés pour la synthèse des résines formophénoliques, il s'agit de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique. Les produits nécessaires à cette synthèse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 51 : Taux et masses de réactifs utilisés dans la synthèse de résines en milieu acide

fraction	Produit	taux relatif	masse finale
I	phénol	100	600 g
II	H ₂ C ₂ O ₄ H ₂ SO ₄	0,6 0,1	3,6 g 0,6 g
III	formol 51	10	60 g
IV	formol 51	35,05	210,3 g
V	eau lavage	6 *4	36 g *4

Rapport molaire Formol/Phénol : Rm = 0.72

Le phénol (I) et le catalyseur acide (II) sont chargés dans le réacteur et portés à 80°C. La fraction (III) du formol est introduit en 20 minutes. La température monte jusqu'au reflux. Dès l'obtention du reflux franc, le reste du formol (IV) est additionné en 1 h 30.

A la fin de l'introduction du formol, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 45 minutes. Puis, la résine est distillée sous pression atmosphérique. Si, lors de la distillation, trop de mousse se forme dans le réacteur, 10⁻³% de Rhodorsil (tensioactif) par rapport au phénol est ajouté. A partir de 140°C, la distillation est poursuivie sous un vide qui est augmenté progressivement. La résine est portée jusqu'à 175°C sous une pression réduite au maximum (entre 1 et 10 mm de mercure).

Commence alors la période de lavage à l'eau pour éliminer le phénol résiduel. Après avoir supprimé le vide, l'eau (V) est ajoutée lentement à 160°C. La température chute, il faut éviter qu'elle ne descende en dessous de 125°C en stoppant l'addition. Ensuite, la résine est distillée à pression atmosphérique jusqu'à 160°C, puis, la distillation est achevée sous pression réduite au maximum. De la même façon trois autres lavages sont effectués. La résine est alors prête pour être coulée avec un phénol résiduel inférieur à 0.5%.

Le rendement par rapport au phénol de la résine synthétisée en présence d'acide oxalique est de 97% et de 102% avec l'acide sulfurique.

VI.4.2.3. Synthèse des résines ortho en présence de métaux bivalents :

Les résines ortho sont synthétisées en présence de 0,15% d'acétate de métal bivalent avec un rapport molaire Formol/Phénol = 0,72. Contrairement au procédé précédent, la totalité du formol (III + IV) est placée dans le réacteur au début de la synthèse avec le phénol et le catalyseur.

Le milieu réactionnel est porté à la température de 90°C en 45 minutes. Puis la température monte jusqu'au reflux. Dès l'obtention du reflux franc, le milieu réactionnel est chauffé pendant 2h 30. Puis la résine est distillée sous pression atmosphérique. Si, lors de la distillation, trop de mousse se forme dans le réacteur, 10⁻³% de Rhodorsil (tensioactif) par rapport au phénol est ajouté. A partir de 145°C, le système est mis en reflux pendant 10 minutes.

Puis, la résine est distillée sous pression atmosphérique jusqu'à 150°C, et, le système est à nouveau mis en reflux pendant 30 minutes. Après une distillation sous pression atmosphérique, la procédure est renouvelée à 160°C. Finalement, la résine est chauffée jusqu'à 165°C sous une pression réduite au maximum (entre 1 et 10 mm de mercure).

Commence alors la période de lavage à l'eau. Après avoir supprimé le vide, l'eau (V) est lentement ajoutée à 160°C. Ensuite, la résine est distillée à pression atmosphérique jusqu'à 160°C, puis, la distillation est achevée sous pression réduite au maximum. De la même façon trois autres lavages sont effectués. La résine est alors prête pour être coulée avec un phénol résiduel inférieur à 0.5%.

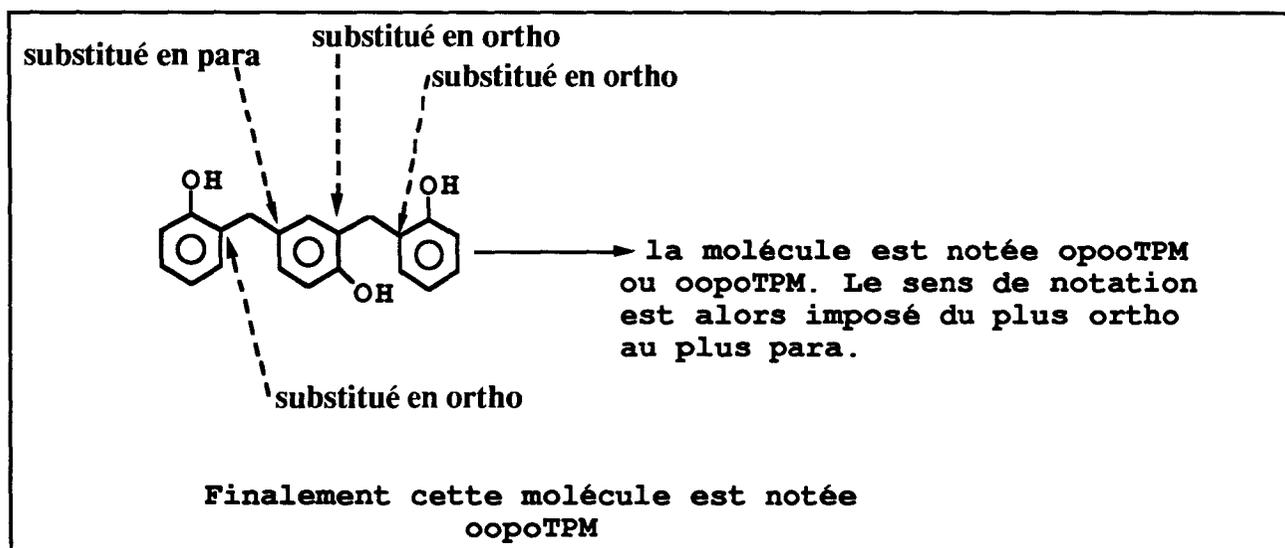
Le rendement par rapport au phénol est en moyenne de 88%.

- ANNEXES -

- ANNEXE 1 -

Notations et nomenclature pour les molécules à plus de deux noyaux aromatiques

Dans la littérature, ces molécules sont surnommées triphénylméthane, d'où l'abréviation TPM. Par similitude, les molécules à quatre noyaux aromatiques sont notées TetraPM. Pour différencier ces molécules polyaromatiques, une règle de notation inspirée de la littérature est décrite ci-dessous. Elle tient compte de l'ordre de substitution des ponts méthylènes sur les noyaux aromatiques.



Des règles générales apparaissent dans la notation de ces molécules. Tout d'abord, 2p peuvent se suivre et non 3. Ensuite, pour les molécules à trois noyaux aromatiques, 2p ne peuvent pas être au milieu de 4 positions substituées.

A partir de ces règles, il est alors possible de dénombrer l'ensemble des molécules à trois noyaux aromatiques :

$\begin{bmatrix} \text{ooooTPM} \\ \text{ooopTPM} \\ \text{ooopTPM} \end{bmatrix}$	1 seule position para substituée
$\begin{bmatrix} \text{oopptTPM} \\ \text{opopTPM} \\ \text{poopTPM} \end{bmatrix}$	2 positions para substituées
$\begin{bmatrix} \text{popptTPM} \end{bmatrix}$	3 positions para substituées

- ANNEXE 2.a -

Fiche toxicologique n° 7

I.N.R.S.
30, rue Olivier-Noyer
75680 Paris Cedex 14

Édition révisée
1975

ALDÉHYDE FORMIQUE

H — CHO

*Note établie par Mme C. MOREL, ingénieur,
et le Docteur A. CAVIGNEAUX, médecin-conseil à l'I.N.R.S.,
avec le concours de M. J.-C. PROTOIS,
ingénieur au Centre de recherches de l'I.N.R.S.*

CARACTÉRISTIQUES - IDENTIFICATION

Synonymes.

Méthanal, formaldéhyde, formol.

Utilisation.

- Industrie des matières plastiques : fabrication des résines phénoplastes, aminoplastes et polyacétal.
- Fabrication de différents produits chimiques, notamment l'hexaméthylènetétramine et le pentaérythrol.
- Préparation de certains désinfectants et insecticides.
- Industrie des textiles, colorants, papiers, cuirs...

Propriétés physiques [1, 2].

A la température ordinaire, l'aldéhyde formique est un gaz incolore, inflammable, d'odeur très irritante. Il est soluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, mais insoluble dans l'éther de pétrole.

Masse molaire : 30,03.

Point de fusion : — 92 °C.

Point d'ébullition : — 19,5 °C sous 760 mm de mercure.

Densité de vapeur (air = 1) : 1,075.

Tensions de vapeur :

10 mm de mercure à — 88 °C

40 mm de mercure à — 70,6 °C

100 mm de mercure à — 57,3 °C

400 mm de mercure à — 33 °C.

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

Limite inférieure : 7.

Limite supérieure : 73.

Température d'auto-ignition : 300 °C.

Dans la pratique, l'aldéhyde formique est livré sous forme de solutions aqueuses à des concentrations diverses : de 30 à 40 % en poids. Ce sont des liquides incolores, d'odeur piquante, miscibles à l'eau. Ils contiennent de l'alcool méthylique (jusqu'à 15 %) et des traces d'acide formique et d'acide acétique.

Pour une solution d'aldéhyde formique à 37,1 % par exemple, les points d'éclair varient suivant le pourcentage d'alcool méthylique entre 56 et 67 °C.

Propriétés chimiques [1].

L'aldéhyde formique est un composé extrêmement réactif. Il se polymérise très facilement, même à froid, en donnant des polymères insolubles qui troublent les solutions aqueuses. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute à celles-ci des stabilisants, en particulier de l'alcool méthylique.

Les oxydants réagissent très vivement avec le formol. La plupart des réactions d'oxydation conduisent à la formation d'acide formique, l'oxydation complète donne de l'anhydride carbonique et de l'eau.

Malgré sa forte réactivité, l'aldéhyde formique est un composé relativement stable. La chaleur ne le décompose sensiblement qu'au-dessus de 300 °C, avec formation d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Cette décomposition est facilitée par certains catalyseurs.

• Récipients de stockage.

Le fer galvanisé, l'acier inoxydable et l'aluminium conviennent pour les récipients de stockage. On peut également utiliser des récipients recouverts

intérieurement de caoutchouc ou de matière plastique résistant à l'action du formol.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités; dans ce cas, les récipients seront protégés par une enveloppe métallique plus résistante, convenablement ajustée.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air.

- **Appareil à réponse instantanée** : appareil DRAEGER (tube réactif aldéhyde formique 0,002).
- **Méthode de FABRE et TRUHAUT**, utilisant l'acide chromotropique en milieu sulfurique [3].
- **Méthode basée sur la réaction avec l'acétylacétone** en présence d'acétate d'ammonium [4].
- **Méthode au réactif de SCHIFF** [5].
- **Méthode au chlorhydrate de phénylhydrazine et au ferricyanure de potassium** [4, 6].
- **Méthode à la phénylhydrazine et à la chloramine** en présence d'acide sulfurique [7].

RISQUES

Risques d'incendie [8].

L'aldéhyde formique, à la température ordinaire, est un gaz inflammable qui, en mélange avec l'air, peut former des mélanges explosifs dans les proportions de 7 à 73 % en volume.

Les risques d'incendie sont fortement atténués avec les solutions aqueuses. Néanmoins, il y a lieu de les éloigner de toute source d'ignition, ainsi que de tout oxydant.

Les agents d'extinction préconisés sont l'eau, l'anhydride carbonique et les poudres chimiques.

Métabolisme [9, 10].

L'élimination de l'aldéhyde formique se fait par l'intestin et les reins, généralement sous forme d'acide formique.

Pathologie - Toxicologie

[9, 10, 11, 12].

L'aldéhyde formique peut agir par inhalation, par voie cutanée et, accidentellement, par ingestion.

Intoxication par inhalation.

A faible concentration, les vapeurs d'aldéhyde formique sont irritantes pour les muqueuses. A concentration plus élevée, une irritation des voies respiratoires supérieures se produit, accompagnée de toux et de sensations de constriction thoracique. L'inhalation de doses massives (cas exceptionnels) d'aldéhyde formique entraîne la nécrose des muqueuses atteintes.

L'intoxication chronique est également connue avec, comme manifestations : catarrhe nasal, pharyngite, laryngite chronique ainsi que bronchite et asthme.

Lésions cutanées.

Par contact répété, les solutions ont un effet irritant sur la peau, pouvant entraîner des lésions eczémateuses avec altération des ongles (brunissement, ramollissement, douleurs des extrémités digitales) et des ulcérations cutanées.

On connaît de nombreux cas d'eczémas allergiques au formol.

La valeur limite de concentration de ce produit dans l'air a été fixée, par les hygiénistes américains, en 1974, à 2 p.p.m., soit 3 mg/m³.

- ANNEXE 2.b -

Fiche toxicologique n° 15

I.N.R.S.
30, rue Olivier-Noyer
75680 Paris Cedex 14

Édition révisée
1975

PHÉNOL

$C_6H_5 - OH$

*Note établie par Mme C. MOREL, ingénieur,
et le Docteur A. CAVIGNEAUX, médecin-conseil à l'I.N.R.S.,
avec le concours de M. J.-C. PROTOIS,
ingénieur au Centre de recherche de l'I.N.R.S.*

CARACTÉRISTIQUES - IDENTIFICATION

Synonymes.

Acide phénique, acide carbolique, hydroxyde de phényle, hydroxybenzène.

Utilisation.

- Industrie des matières plastiques (phénoplastes, polyépoxydes, polycarbonates).
- Industrie des fibres synthétiques (polyamides...)
- Raffinage des pétroles.
- Industrie pharmaceutique.
- Fabrication de détergents, pesticides (notamment les chlorophénols), colorants, additifs pour huiles...

Propriétés physiques [1, 2, 3].

Le phénol se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores. Il possède une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre.

En présence d'impuretés ou sous l'influence de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs, comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge.

A 16 °C, le phénol est soluble dans l'eau à raison de 6,7% en poids; il est soluble en toutes proportions à la température de 66 °C.

Il est très soluble dans l'alcool éthylique, l'éther éthylique, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone...

Masse molaire : 94,11.

Point de fusion : 41 °C.

Point d'ébullition : 182 °C sous 760 mm de mercure.

Densité (D_4^{25}) : 1,071.

Densité de vapeur (air = 1) : 3,24.

Tensions de vapeur :

1 mm de mercure à 40,1 °C

10 mm de mercure à 73,8 °C

40 mm de mercure à 100,1 °C

100 mm de mercure à 121,4 °C

400 mm de mercure à 160 °C.

Points d'éclair :

79,4 °C en coupelle fermée.

85 °C en coupelle ouverte.

Température d'auto-ignition : 715 °C.

Limite inférieure d'explosivité en volume % dans l'air : 1,5.

Propriétés chimiques [1, 4].

Par chauffage vers 800 °C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone. De nombreux oxydants réagissent sur le phénol : avec l'eau oxygénée et l'acide persulfurique, il y a formation de pyrocatechol, d'hydroquinone et de quinone; avec le permanganate de potassium, on obtient de l'acide oxalique et de faibles quantités de diphénols et d'acide salicylique. L'acide nitrique dilué ou concentré agit sur le phénol avec formation d'acide picrique, qui est un produit explosif.

La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène.

De nombreuses réactions de condensation sont possibles avec le phénol, en particulier avec les aldéhydes et les cétones.

• Récipients de stockage.

Le stockage du phénol peut s'effectuer dans des récipients galvanisés, étamés, en aluminium, en nickel ou en verre. Les récipients en fer ou en cuivre sont à déconseiller si l'on désire conserver pur le produit.

Méthodes de détection et de détermination dans l'air.

- Appareil à réponse instantanée : appareil DRAEGER équipé du tube réactif phénol 5/a.
- Méthode colorimétrique par copulation avec la p-nitroaniline diazotée [6, 7].
- Méthode colorimétrique basée sur la réaction avec la 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide [8].
- Méthode colorimétrique au sulfate de p-amino-diméthylaniline [8].
- Méthode colorimétrique à la 4-aminoantipyrine [7, 8].

RISQUES

Risques d'incendie [4, 5].

Le phénol n'est pas un produit très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 79,4 °C).

Les agents d'extinction préconisés sont : l'eau, l'anhydride carbonique, les poudres.

Métabolisme [9].

Après pénétration dans l'organisme, le phénol est, pour une grande part, transformé avant d'être éliminé. Le produit principal de transformation est l'acide phényl-sulfurique ($C_6H_5-O-SO_3H$) qui s'élimine dans l'urine à l'état de phénylsulfates alcalins. Il se forme également du pyrocatechol et de l'hydroquinone. Cette transformation s'effectue essentiellement au niveau du foie. L'urine prend alors une teinte foncée, pouvant aller jusqu'au noir.

Pathologie - Toxicologie

[9, 10, 11, 12].

Le phénol est un produit caustique dangereux. Il peut pénétrer dans l'organisme par voie cutanée, par inhalation, accidentellement par ingestion. Il exerce à la fois une action locale sur la peau et les muqueuses et une action générale sur l'organisme.

1. — Intoxications aiguës.

- Action sur la peau et les muqueuses. Le phénol provoque des lésions locales dont la gravité est fonction, soit du temps de contact, soit, s'il s'agit de solutions, des concentrations utilisées. Elles peuvent aller du simple érythème à la gangrène phéniquée; on observe parfois de la mélanodermie (ochronox).
- Action par ingestion. Cas peu fréquents et surtout accidentels. Ils sont caractérisés par une sensation immédiate de brûlures digestives suivie de vomissements; les signes nerveux apparaissent ensuite. La mort peut survenir dans un laps de temps généralement assez court, par syncope respiratoire.
- Action par inhalation. L'atteinte respiratoire se traduit par des signes d'irritation avec toux et dyspnée.

Au cours de ces intoxications aiguës, une atteinte rénale transitoire est possible.

2. Intoxications chroniques.

L'absorption de phénol par petites doses de façon répétée est susceptible de provoquer des troubles digestifs, de l'irritation des voies respiratoires et des troubles nerveux (vertiges). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phéniqué. Ils peuvent s'accompagner de troubles cutanés (érythèmes, eczémas).

La valeur limite de concentration des vapeurs de phénol dans l'air a été fixée par les hygiénistes américains, en 1974, à 5 p.p.m., soit 19 mg/m³.

- ANNEXE 3 -

Facteurs de transpositions en chromatographie liquide préparative :

-1- CHARGE :

$$C_p = C_a * \frac{(D_p)^2 * L_p}{(D_a)^2 L_a}$$

-2- DEBIT :

$$F_p = F_a * \frac{(D_p)^2}{(D_a)^2}$$

-3- DUREE du GRADIENT :

$$G_p = G_a * \frac{F_a * V_{op}}{F_p V_{oa}}$$

C_p : Charge à l'échelle préparative

C_a : Charge maximale à l'échelle analytique

D_p : Diamètre interne colonne préparative

D_a : Diamètre interne colonne analytique

L_p : longueur colonne préparative

L_a : Longueur colonne analytique

F_p : Débit préparatif

F_a : Débit analytique

G_p : Durée gradient préparatif

G_a : Durée gradient analytique

V_{op} : Volume mort de la colonne préparative

V_{oa} : Volume mort de la colonne analytique

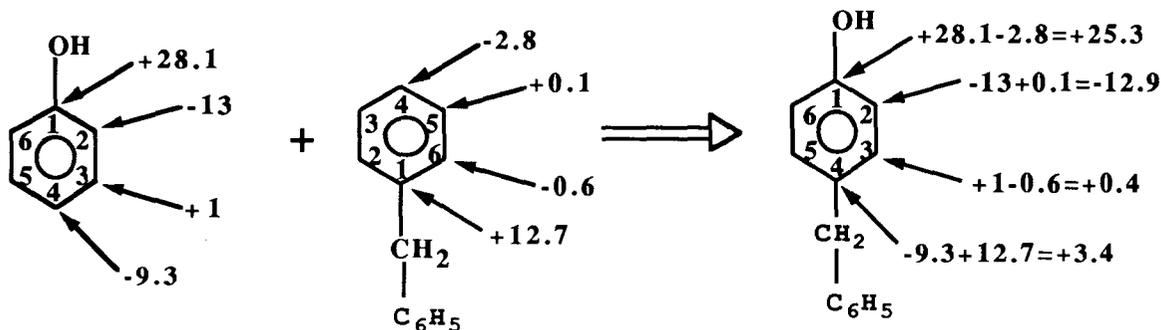
- ANNEXE 4 -

Calculs théoriques des déplacements chimiques en RMN du carbone 13

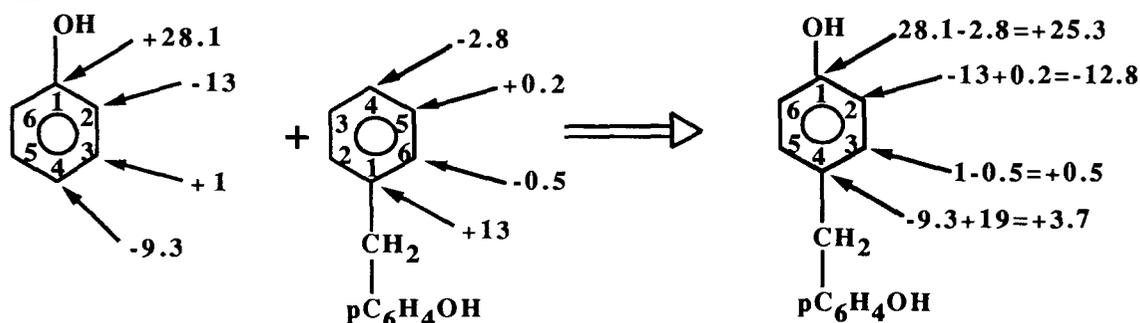
Substituant	Déplacement chimique (en ppm)			
	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
-OH	+28,1	-13	+1	-9,3
-CH ₂ OH	+13,1	-1,1	+0,1	-0,9
-CH ₂ C ₆ H ₅	+12,7	-0,6	+0,1	-2,8
-pCH ₂ C ₆ H ₄ OH	+13	-0,5	+0,2	-2,8
-CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₄ OH	+11,3	-0,3	+0,5	-0,3
-CH ₃	+9,2	+0,7	-0,1	-2,9

Les valeurs de glissement ci-dessus sont relatives au benzène (128,5) mesurées à 303°K avec le méthanol deutéré comme solvant et le TMS comme référence.

Methode 1: substituant benzyle:



Methode 2: substituant parahydroxybenzyle:



Carbone	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
valeur pratique du pp'DPM	+27,8	-12	+2,2	+5,7

- ANNEXE 5 -

Bilan des réactions entre monométhylolphénol et isomères du bisphénol F :

REACTION	T °C	Produits attendus	Pourcentages relatifs en masse	Autres pics significatifs	* Représentation dans le chromatogramme
R1 pHMP+pp'DPM	160	-7-poppTPM	100%		69%
				à 12.32 mn à 31 mn	10% 10%
R2 pHMP+op'DPM	120	-4-opopTPM	33,3 %		90%
		-6-poopTPM	7,4 %		
		-7-poppTPM	59,3 %		
R3 pHMP+oo'DPM	120	-2-ooopTPM	12,1 %		92%
		-5-ooppTPM	87,9 %		
R4 oHMP+pp'DPM	160	-5-ooppTPM	100%		52%
				à 25.1 mn	25%
R5 oHMP+op'DPM	120	-2-ooopTPM	8,1 %		90%
		-3-opooTPM	44 %		
		-4-opopTPM	48 %		
R6 oHMP+oo'DPM	120	-1-ooooTPM	25,2 %		90%
		-3-opooTPM	74,8 %		

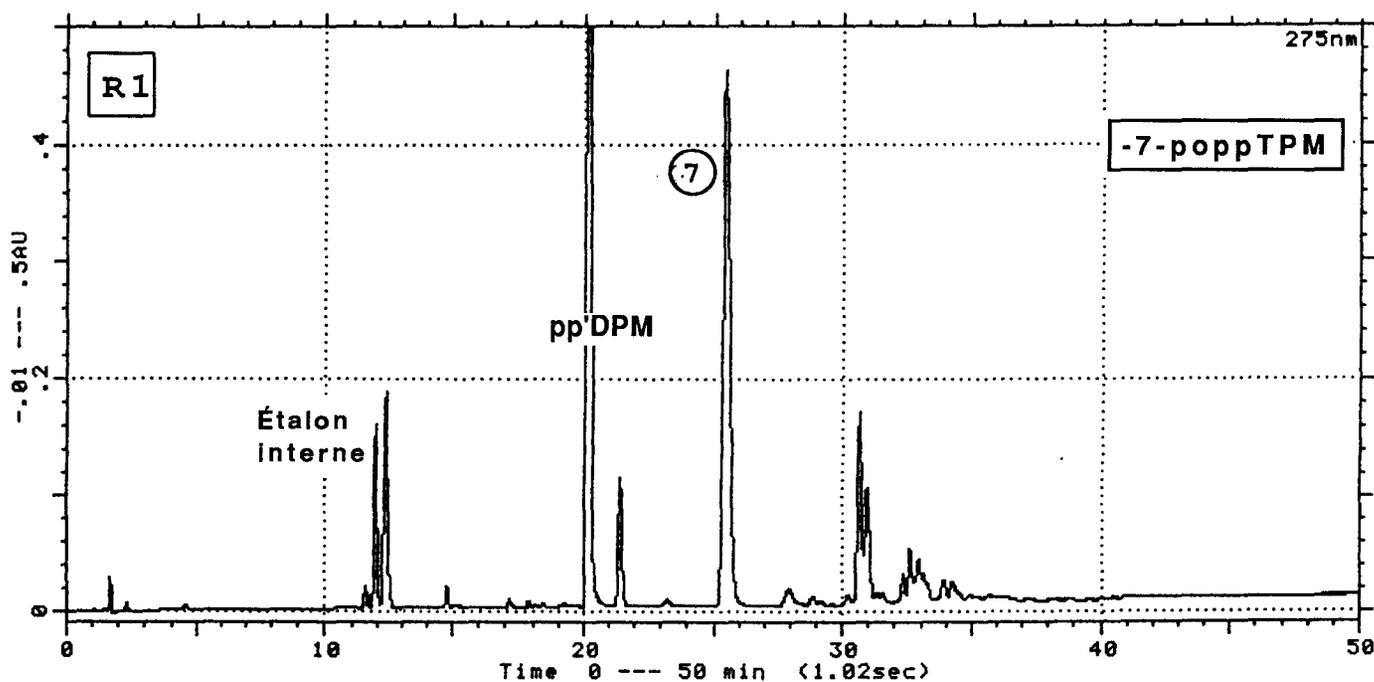
* Pour ce calcul, tous les coefficients d'extinction moléculaire sont considérés comme égaux.

- ANNEXE 6.a -

Bilan des réactions entre monométhylolphénol et l'isomères du bisphénol F : pp'DPM

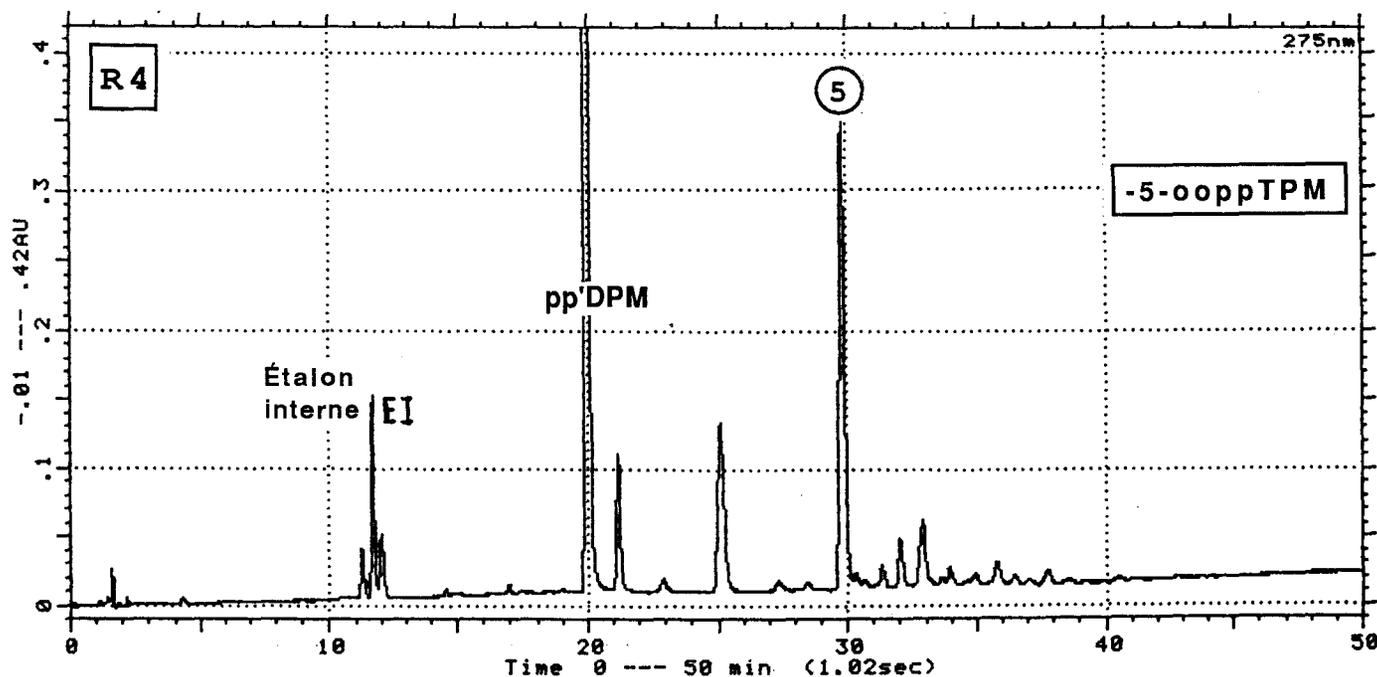
Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R1 : pp'DPM+pHMP :



Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R4 : pp'DPM+oHMP :

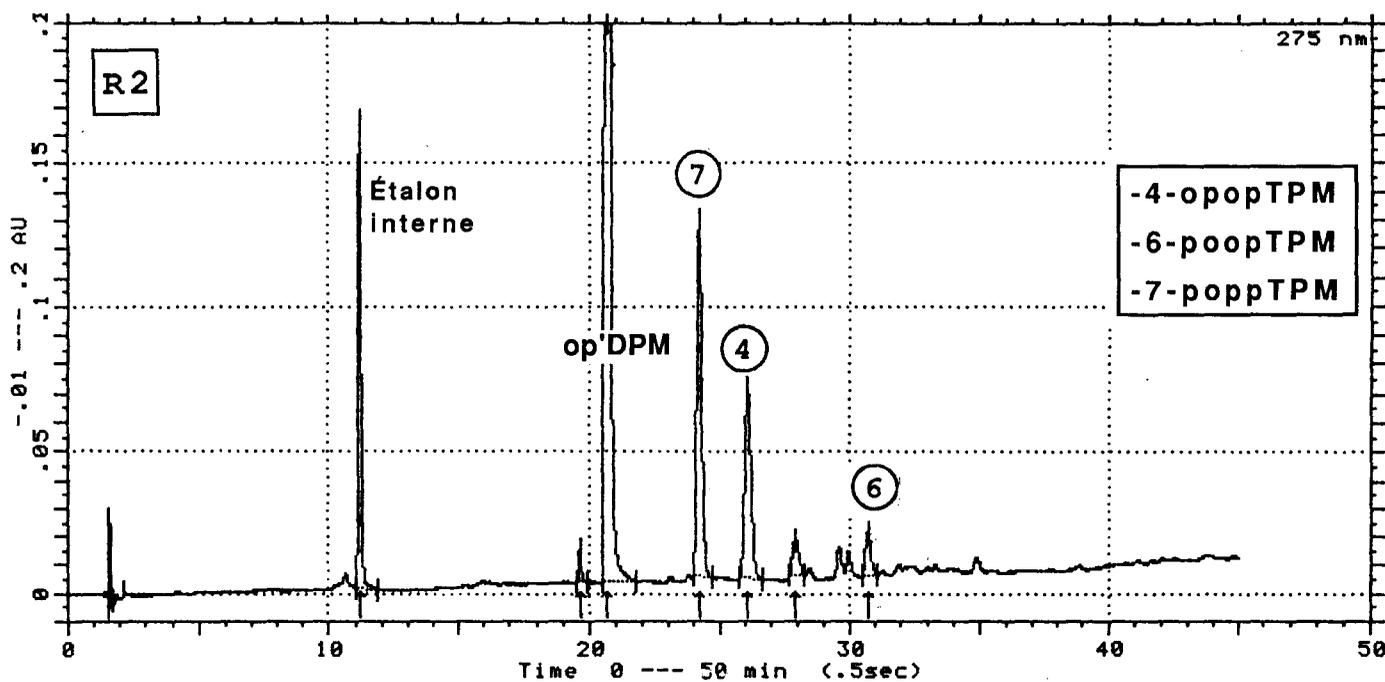


- ANNEXE 6.b -

Bilan des réactions entre monométhylolphénol et l'isomères du bisphénol F : op'DPM

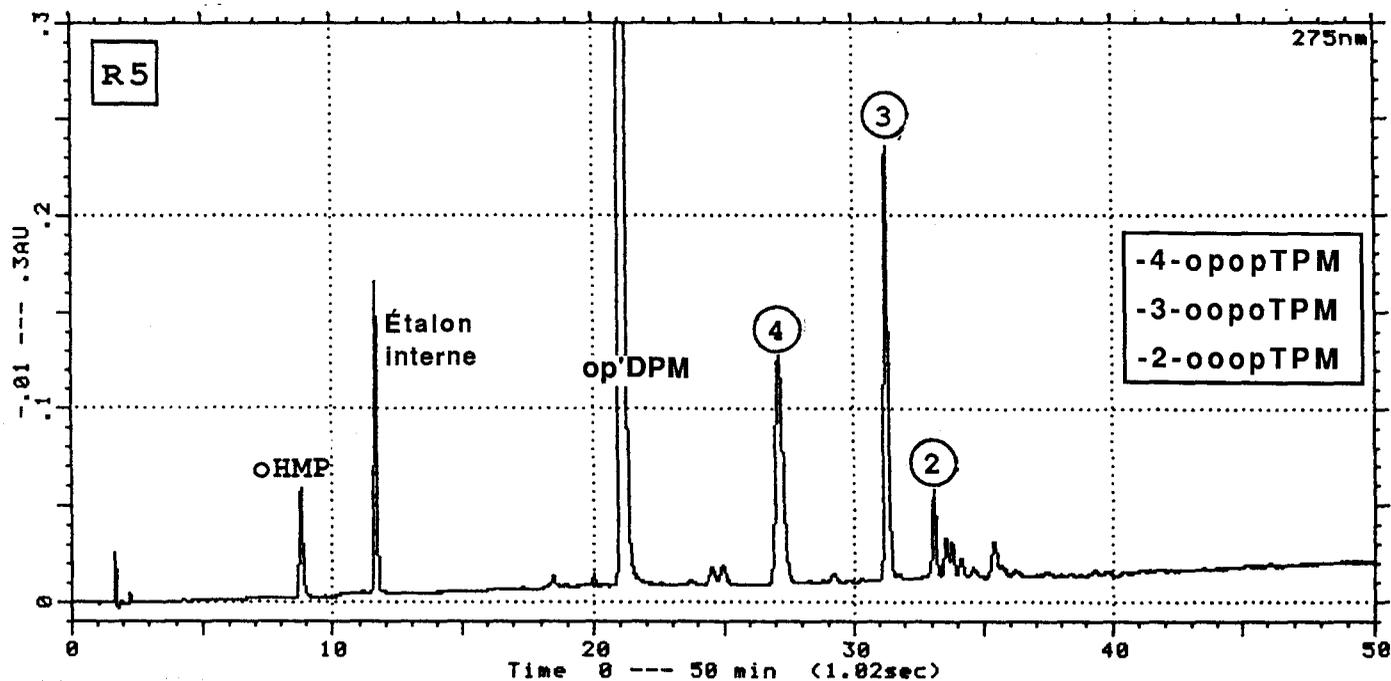
Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R2 : op'DPM+pHMP :



Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R5 : op'DPM+oHMP :

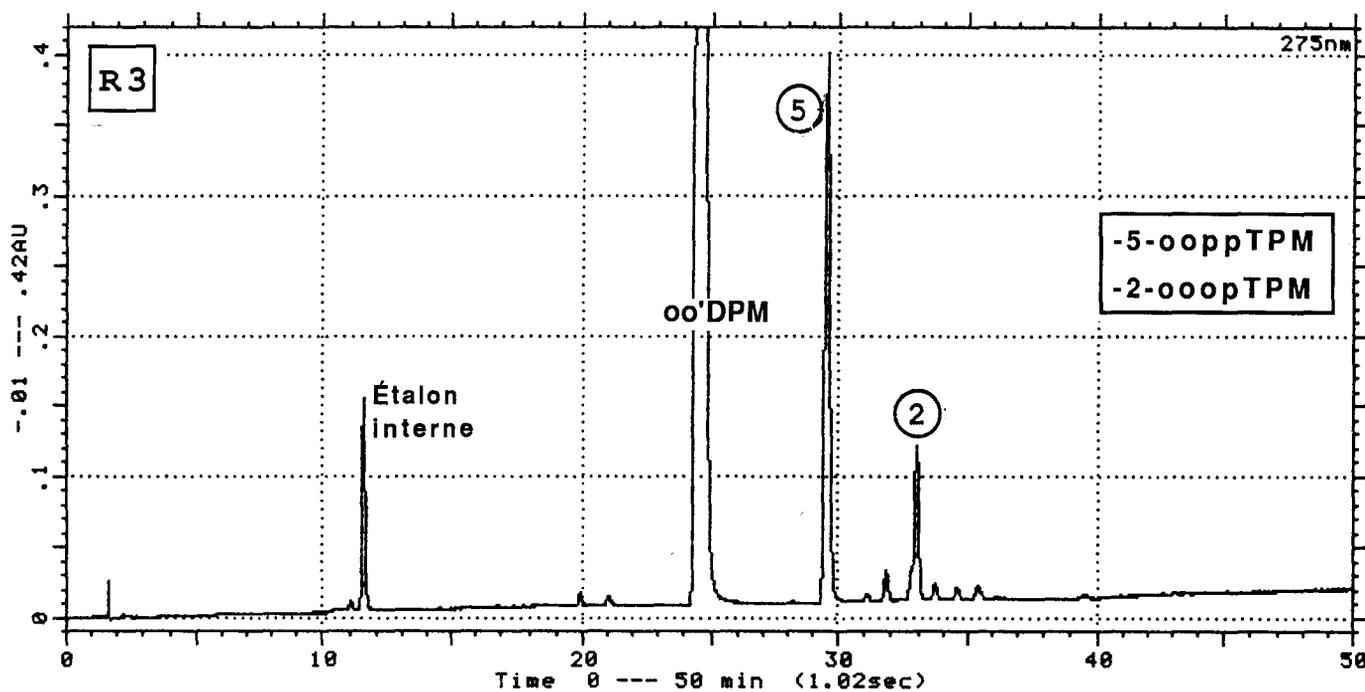


- ANNEXE 6.c -

Bilan des réactions entre monométhylolphénol et l'isomères du bisphénol F : oo'DPM

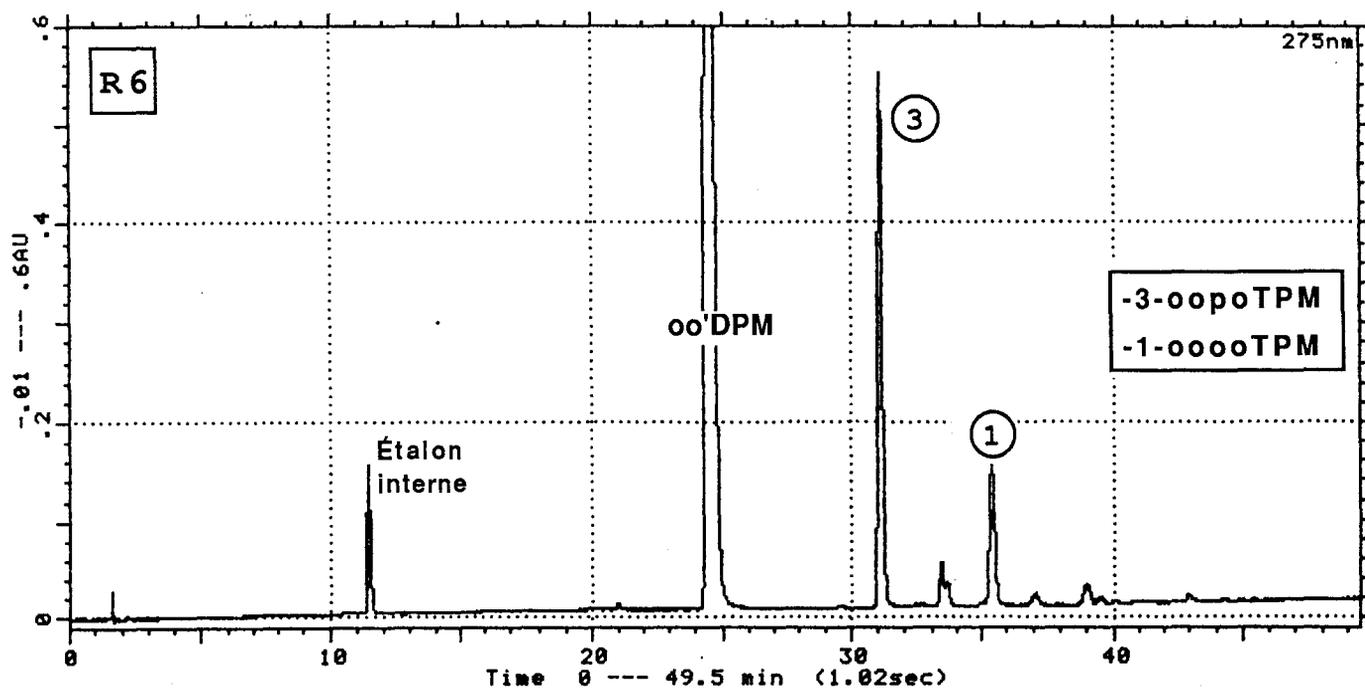
Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R3 : oo'DPM+pHMP :



Analyse chromatographique du troisième prélèvement du milieu réactionnel

R6 : oo'DPM+oHMP :



- ANNEXE 7 -

Etude cinétique de la réaction du phénol avec l'o- ou le pHMP :



t=0	a	b		
à t	a-x	b-x	x	x

a et b sont les concentrations initiales en phénol et en o- ou pHMP respectivement.
t correspond au temps et x à la concentration de bisphénol formé.

Pour une réaction $A + B \longrightarrow C + D$

la vitesse est définie comme $v = \frac{d(C)}{dt} = k(A)(B) = -\frac{d(A)}{dt}$

APPROXIMATIONS : En présence d'un excès de phénol (* 10)
- la concentration en phénol reste constante,
- la réaction est admise d'ordre 1.

$$\text{Aussi } v = -\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\text{comme } [\text{phénol}] = \text{constante, } v = \frac{dx}{dt} = -K(b-x)$$

$$\frac{dx}{b-x} = -Kdt$$

Changement de variable : $X = b-x \longleftrightarrow dX = -dx$

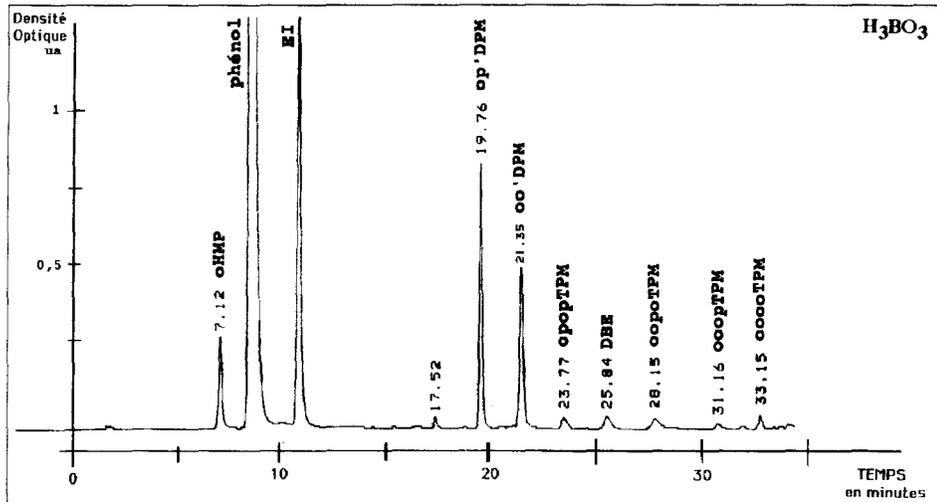
$$\begin{array}{l}
 \frac{dX}{X} = Kdt \longleftrightarrow \ln X = Kt + \text{Cste} \\
 \text{à } t=0 \quad \text{Cste} = \ln X_0
 \end{array}$$

Si on trace $\ln X = f(t)$, la constante de vitesse de disparition de l'o- ou du pHMP est la pente de la droite, ici exprimée en min^{-1} .
X est la concentration de la saligénine au temps t.

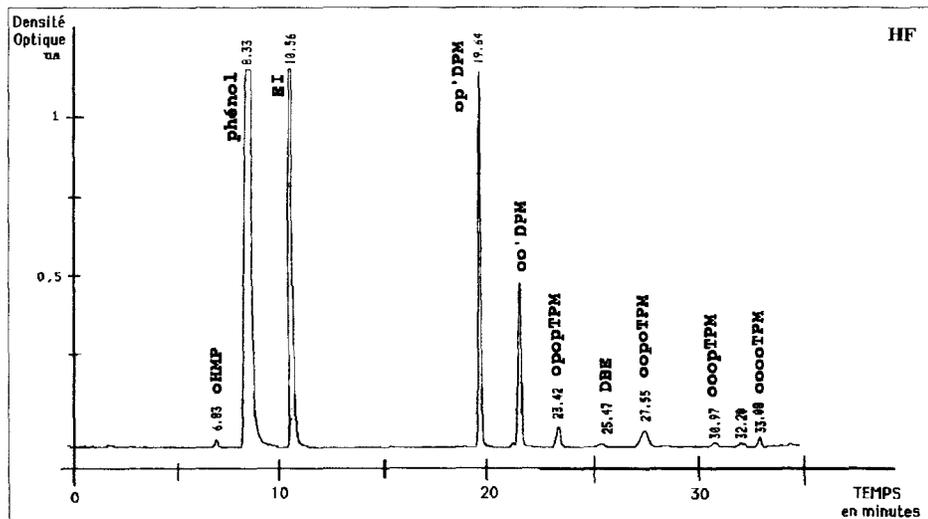
- ANNEXE 8.a -

Analyse HPLC du milieu réactionnel : phénol + oHMP en présence d'un catalyseur acide

Catalyseur : acide minéral faible, l'acide borique :



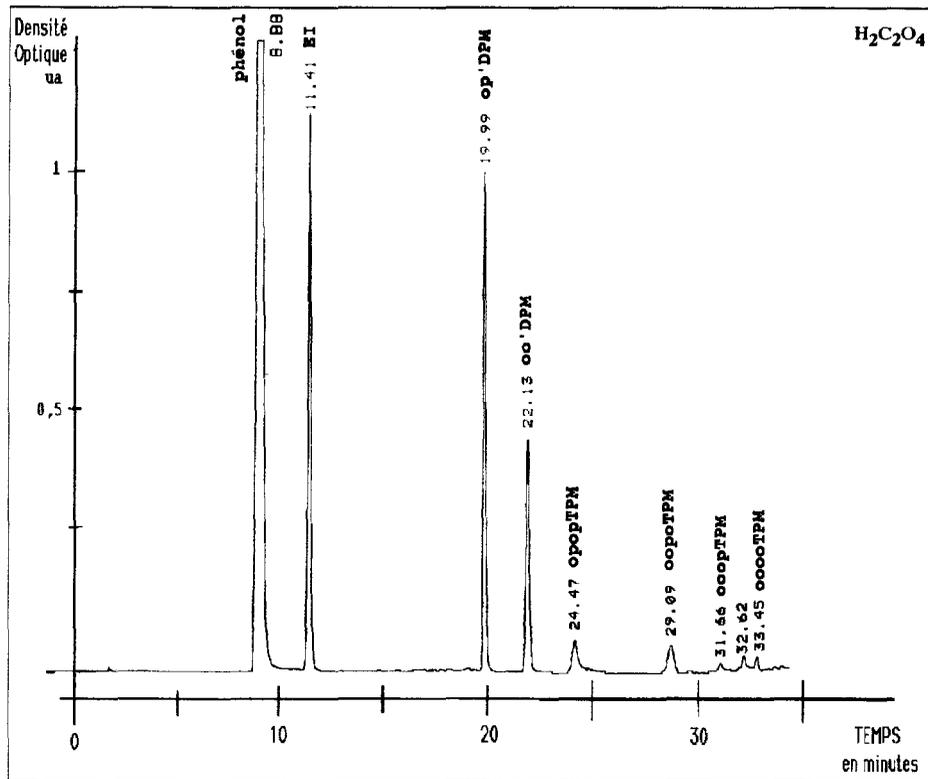
Catalyseur : acide minéral fort, l'acide fluohydrique :



- ANNEXE 8.b -

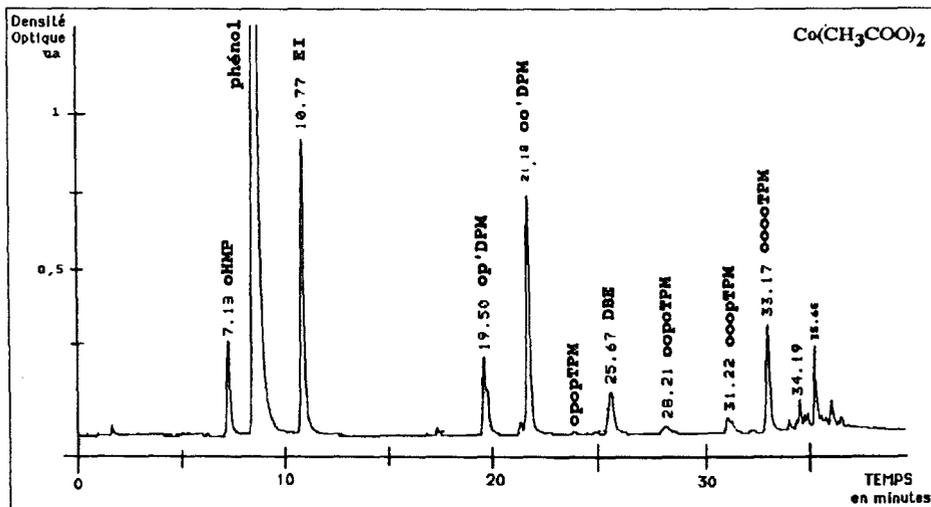
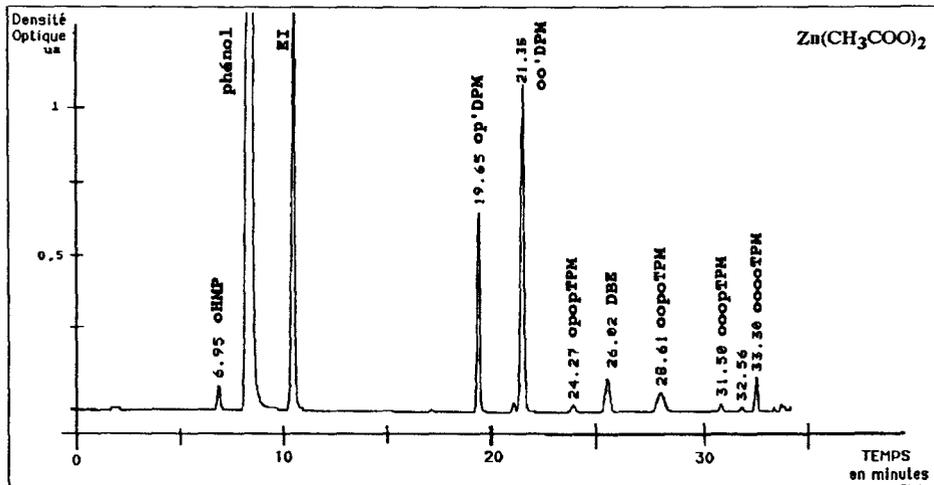
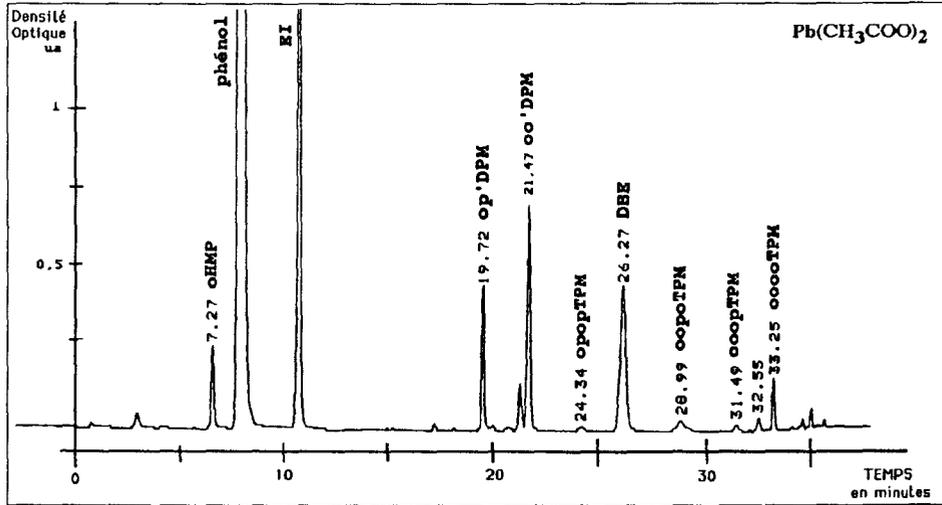
Analyse HPLC du milieu réactionnel : phénol + oHMP en présence d'un catalyseur acide

Catalyseur : acide organique, l'acide oxalique :



- ANNEXE 8.c -

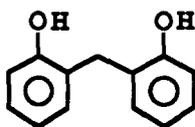
Analyse HPLC du milieu réactionnel : phénol + oHMP
en présence d'acétates de métaux bivalents



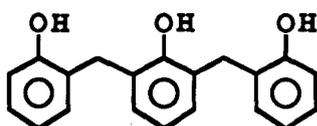
- ANNEXE 9 -

Relation entre la masse moléculaire et le taux de sites libres ortho et para

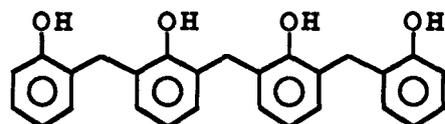
$$CR = \frac{\text{sites libres para}}{\text{sites libres ortho}}$$



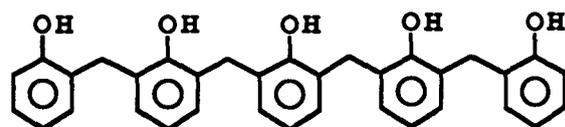
M=200g/mole et CR=2/2=1



M=292g/mole et CR=3/2=1,5



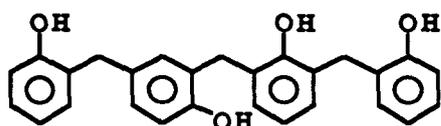
M=384g/mole et CR=4/2=2



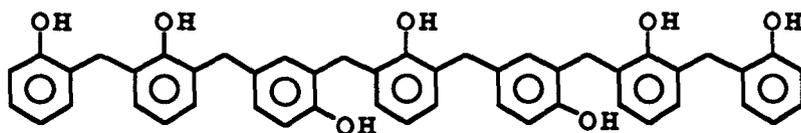
M=476g/mole et CR=2,5

Des analyses RMN sur des résines ortho ont montrées :

$$\frac{\text{Nombre ponts } oo'}{\text{Nombre ponts } op'} = \frac{2/3}{1/3} \quad \text{soit 1 pont } op' \text{ sur 3}$$



M=384g/mole et CR=3/3=1



M=674g/mole
et CR=1,25

CONCLUSION :

Le critère de réactivité (CR) augmente avec la masse moléculaire. Cette augmentation sera d'autant plus forte que la résine est ortho-branchée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- 1 N. J. L. MEGSON, S. H. HOLLINGDALE,
J. Appl. Chem., 1955, 5, 616-24.
- 2 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 174.
- 3 A. BAEYER,
Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1886, 19, 3004.
- 4 W. KLEEBERG,
Ann. Chem., 1891, 263, 283.
- 5 A. SMITH,
1899, Brit. Pat. 15247.
- 6 L. BLUMER,
1902, Brit Pat. 12880.
- 7 H. STORY,
1905, Brit Pat. 8875.
- 8 DE LAIRE,
1905, Fr. Pat. 361539.
- 9 L. LEDERER,
J. Prakt. Chem., 1894, 50, 2, 223-26.
- 10 O. MANASSE,
Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1894, 27, 2409-13.
- 11 L. H. BAEKELAND,
1909, U.S. Pat. 942699.
- 12 A. KNOP, L.A. PILATO,
"Phenolic Resins", Chemistry Applications and performance, 1985, 31-2.
- 13 A. KNOP, L.A. PILATO,
"Phenolic Resins", Chemistry Applications and performance, 1985, 46-7.
- 14 A. J. P. RAUM,
Brit. Pat. 774,696.
- 15 H. G. PEER
Rec. Trav. Chim., 1960, 79, 825-35.
- 16 P. MARCHAND, J.B. GRENET (Rhone-Poulenc S.A.),
1962, Fr. Patent 1,328,945.

-
- 17 N. M. YOON, C. S. PAK, H. C. BROWN, S. KRISHNAMURTHY, T. P. STOCKY,
J. Org. Chem., 1973, 38, 2786-92.
- 18 V. B. XANTH, M. PERIASAMY,
J. Org. Chem., 1991, 56, 5964-65.
- 19 R. F. NYSTROM, W. G. BROWN,
J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2548-9.
- 20 E. G. PEPPIATT, R. J. WICKER,
Chemistry and Industry, 1954, 932-33.
- 21 T. SEVERIN, I. IPACH,
Synthesis, 1973, 796-97.
- 22 E. K. DUMESNIL,
Bull. Soc. Chim. France, 1955, 6, 815-6.
- 23 M. BRINK,
Acta Univ. Lund., Sect. II, 1965, 16, 1-11.
C. A. : 63 : 9844a.
- 24 K. RIEMER, F. TIEMANN,
Ber., 1876, 2, 824.
- 25 A. THOER, G. DENIS,
Synth. Commun., 1988, 118, 18, 2095-2101.
- 26 VOGEL'S,
4ème édition, 1978, p757.
- 27 A. THOER, G. DENIS, M. DELMAS, A. GASET,
1987, PCT Int. Appl. WO 87 00,167.
- 28 E. K. DUMESNIL,
Bull. Soc. Chim. France, 1955, 6, 815-6.
- 29 Société NIPPON KAYAKU,
1981, Jpn. Pat. 58 67,637.
C. A. : 99 : 38184v.
- 30 ENCYCLOPEDIA of POLYMER SCIENCE and TECHNOLOGY,
Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, 1969, 10, 13.
- 31 H. L. BENDER, A. G. FARNHAM (Bakelite Co.),
1949, U.S. Pat. 2,464, 207.
- 32 N. J. L. MEGSON,
Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 336-47.
- 33 BAKELITE Ltd.,
1949, Brit. Pat. 615,335. U.S. Pat. 2,475,587
- 34 J. S. RODIA, J. H. FREEMAN,
J. Org. Chem., 1959, 24, 21-26

-
- 35 H. KÄMERER, H. LENZ,
Kunststoffe, 1961, 51, 26-31.
- 36 H. KÄMERER, L. HORNER, H. BECK,
Chem. Ber., 1958, 91, 1376-79.
- 37 C. A. BUEHLER, D. E. COOPER, E. O. SCRUDDER,
J. Org. Chem., 1943, 8, 316.
- 38 BEILSTEIN, Band VI, 991-99.
- 39 S. R. FINN, J. W. G. MUSTY,
J. Chem. Ind. Trans. and Commun., 1950, 69, 2, S49-S51.
- 40 D. A. FRASER, R. W. HALL, A. L. J. RAUM,
J. Appl. Chem., 1957, 7, 676-89.
- 41 E. DRADI, G. CASIRAGHI, G. SARTORI,
Macromolécules, 1978, 11, 6, 1295-97.
- 42 L. E. WALKER, E. A. DIETZ, R. A. WOLFE, B. F. DANELS, S. A. SOJKA,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1983, 24, 2, 177-80.
- 43 J. C. WOODBREY, H. P. HIGGINBOTTOM, H. M. CULBERSTON,
J. Polym. Sci., Part A, 1965, 1079.
- 44 E. DRADI, G. CASIRAGHI, G. SARTORI,
Macromolecules, 1978, 11, 6, 1295-7.
- 45 M. G. KIM, G. T. TIEDEMAN, L. W. AMONS,
"Weyerhauser Science Symposium", 1981, Vol. 2.
- 46 S. A. SOJKA, R. A. WOLFE, E. DIETZ, B. F. DANNELS,
Macromolecules, 1979, 12, 4, 767-70.
- 47 R. C. HIRST, D. M. GRANT, R. E. HOFF, W. J. BURKE,
J. Polym. Sci., Part A3, 1965, 3, 2091.
- 48 T. YOSHIKAWA, J. KUMANOTANI,
J. Makromol. Chem., 1970, 131, 273.
- 49 E. DRADI, G. CASIRAGHI, G. SARTORI,
Macromolecules, 1978, 11, 6, 1295-7.
- 50 M. G. KIM, G. T. TIEDEMAN, L. W. AMONS,
"Weyerhauser Science Symposium", 1981, Vol. 2.
- 51 S. A. SOJKA, R. A. WOLFE, E. DIETZ, B. F. DANNELS,
Macromolecules, 1979, 12, 4, 767-70.
- 52 R. A. PETHRICK, B. THOMSON,
Brit. Polym. J., 1986, 18, 6, 380-86.
- 53 R. A. SPRAG,
Paint Technology, 1971, 2, 7.

-
- 54 M. TSUGE, T. MIYABAYASHI, S. TANAKA,
Bunseki Kagaku., 1974, 23, 520.
- 55 K. KAMIDE, Y. MIYAKAWA,
Makromol. Chem., 1978, 179, 359-72.
- 56 D. D. WERSTLER,
Polymer, 1986, 27, 5, 750-56.
- 57 J. N. SCHOOLERY,
Quantitative Applications of ¹³C NMR Spectroscopy,
Prog. NMR Spectros., 1977, 11, 79-93.
- 58 G. W. McGRAW, L. L. LANDUCCI,
J. Wood Chem. Techn., 1989, 9, 2, 201-17.
- 59 J. N. SCHOOLERY,
Prog. NMR Spectros., 1977, 11, 79-93.
- 60 M. L. MARTIN, J. J. DELPUECH, G. J. MARTIN,
Practical NMR spectroscopy, 1980, Heyden and Son Ltd., London, Chapitre 6.
- 61 C. H. SOTAK, C. L. DUMOULIN, G. C. LEVY,
Anal. Chem., 1983, 55, 782-87.
- 62 L. L. LANDUCCI,
Holzforschung, 1985, 39, 355-59.
- 63 A. E. DEROME,
Modern NMR Techniques for Chemistry Research, 1987, Pergamon Press, 6, 168-72.
- 64 W. W. PAULDER,
NMR General Concepts and Applications, 1987, Wiley-Interscience Publication, 98-113.
- 65 G. R. SPRENGLING,
J. Am. Chem. Soc., 1947, 76, 1190-93.
- 66 Communication personnelle de D. BARBRY.
- 67 A. SEBENIK, S. LAPANGE,
J. Chromatogr., 1975, 106, 2, 454-60.
- 68 H. MUCH., H. PASCH,
Acta Polymerica, 1982, 33, 66-69.
- 69 B. MECHIN, D. HANTON, J. LE GOLF, J. P. TANNEUR,
Eur. Polym. J., 1984, 20, 4, 333-41.
- 70 B. MECHIN, D. HANTON, J. LE GOLF, J. P. TANNEUR,
Eur. Polym. J., 1986, 22, 115-24.
- 71 M. CORNIA, G. SARTORI, G. CASNATI, G. CASIRAGHI,
J. Liquid Chromatogr., 1981, 4, 1, 13-22.
- 72 W. WERNER, O. BARBER,
Chromatographia, 1982, 15, 2, 101-6.

-
- 73 D. COUTURIER F. BOINOT, F. JAFFIOL,
Annual Conference Plastics, 1986, Jan. 18-E/1-5.
- 74 T. T. JONES,
J. Soc. Chem. Ind., 1946, 65, 264-75.
- 75 J. I. DE JONG, J. DE JONGE,
Rec. Trav. Chim., 1953, 72, 497-509.
- 76 D. G. PEER,
Thesis, University of LEIDEN.
- 77 S. R. FINN, J. W. JAMES,
J. Appl. Chem., 1956, 6, 466-76.
- 78 L. M. YEDDANAPALLI, A. K. KURIAKOSE,
J. Sci. Ind. Res., 1959, 18B, 467-75.
- 79 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 176-90.
- 80 H. G. PEER,
Rec. Trav. Chim., 1959, 78, 631-43.
- 81 M. I. ARANGUREN, J. BORRAJO, R. J. J. WILLIAMS,
Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 1984, 23, 370.
- 82 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 176-82.
- 83 M. I. ARANGUREN, J. BORRAJO, R. J. J. WILLIAMS,
Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 1984, 23, 370.
- 84 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 182-90.
- 85 ENCYCLOPEDIA of POLYMER SCIENCE and TECHNOLOGY,
Plastics, Resins, Rubbers, Fibers, 1969, 10.
- 86 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 214.
- 87 A. M. PARTANSKI,
Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., 1967, 27, 115-24.
- 88 A. E. MARTELL, M. CALVIN,
"Chemistry of the Metal Chelate Compounds", New York, Prentice Hall, Inc., 1953, 246-47.
- 89 D. A. FRASER, R. W. HALL, P. A. JENKINS, A. L. J. RAUM,
J. Appl. Chem., 1957, 7, 689-700.
- 90 H. G. PEER,
Rec. Trav. Chim., 1960, 79, 825-35.
- 91 Z. KATOVIC, M. STEFANIC,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Symp. Sect., 1985, 24, 179-85.

-
- 92 G. R. HATFIELD, G. E. MACIEL,
Macromolecules, 1987, 20, 3, 608-15.
- 93 E. W. ORRELL, R. BURNS,
Plast. Polym., 1968, 36, 469.
- 94 R. L. BRYSON, G. R. HATFIELD, T. A. EARLY, A. R. PALMER, G. E. MACIEL,
Macromolecules, 1983, 7, 1669-72.
- 95 H. L. BENDER,
Mod. Plast., 1953, Feb, 136; 1954, Mar, 115.
- 96 H. L. BENDER, A. G. FARNHAM, et Col. (Bakelite Ltd.),
1949, U.S. Pat. 2,464, 207.
- 97 H. L. BENDER, A. G. FARNHAM, et Col. (Bakelite Ltd.),
1949, U.S. Pat. 2,475, 587; B.P. 615, 335.
- 98 D.A. FRASER, R.W.HALL, A.L.J.RAUM,
J. Appl. Chem., 1957, 7, 676-89.
- 99 D.A. FRASER, R.W.HALL, A.L.J.RAUM (Distillers Co.),
Brit. Pat.. 757, 392; 760, 698; 760, 699.
- 100 R. M. HUCK (Monsanto Co.),
1967, U.S. Pat. 3, 332, 911.
- 101 Société HAARMAN et REIMER G.M.B.H.,
1975, Fr. Pat. 2, 285, 407.
- 102 E. DRADI, G. CASIRAGHI, G. SARTORI,
Macromolecules, 1978, 11, 6, 1295-7.
- 103 W.AUBERSTON (Monsanto Co.),
1978, U.S. Pat. 4,113,700.
- 104 Co. ROUSSELOT,
Compte rendu de fin d'étude du MRT, N° 82-P-0547.
- 105 H. G. PEER,
Rec. Trav. Chim., 1960, 79, 825-35.
- 106 MITSUI TOATSU CHEMICALS,
1982, Jpn. Pat. 59 80,814.
- 107 SUMITOMO BAKELITE Co.,
1980, Jpn. Pat. 82 51,714.
- 108 T. TAKASHI, O. KENJI (Matsushita Electric Works Co.),
1975, Jpn. Pat. 75 142,693.
- 109 T. ENOMOTO, T.I ZUKAWA, N. KATO, H. KUNIO,
1986, Jpn. Pat. 62 270,651.
C.A. : 108.205749w.

- 110 H YOUQING, W. YIXIAN, Z. GUANGFU, L. GUIZHEN,
Gaofenzi cailiao Kexue Yu Gongcheng, 1991, 6, 5, 37-41 (Ch).
C.A. : 116 : 215463c.
- 111 A. H. GERBER (Borden, Inc.),
1990, Eur. Pat. Appl. EP 469,811.
C.A. : 116 : 175473x.
- 112 A. H. GERBER (Borden, Inc.),
1990, Eur. Pat. Appl. EP 469,785.
C.A. : 116 : 256791b.
- 113 A. YOSHIDA, Y. UEDA, N. KOBAYASHI (Shin-Kobe Electric Machinery Co.),
1990, Jpn. Pat. 04 28,752.
C.A. : 116 : 236886h.
- 114 M. SUZUKI, N. EIJI (Aisin Kako Co.),
1986, Jpn. Pat. 62,230,815.
C.A. : 108 :95506e.
- 115 N. MASAYUAKI, T. TADASHI (Sumitomo Durez Co.),
1986, Jpn. Pat. 62,275,120.
C.A. : 108 : 151205v.
- 116 M. KIMURA, H. OKAMOTO (Nippon Steel Chemical Co.),
1989, Jpn. Pat. 03,143,947.
C.A. : 116 : 22148v.
- 117 M. F. DRUMM, J. R. LEBLANC,
Kinet. Mech. Polym., 1972, 5, 218-21.
- 118 S. R. FINN, J. W. JAMES,
J. Appl. Chem. (London), 1956, 6, 466-76.
- 119 M. M. SPRUNG, M. T. GLADSTONE,
J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2907-913.
- 120 K. ROCZNAK, T. BIERNACKA, M. SKARZYNSKI,
J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28, 531-42.
- 121 D. A. FRASER, R. W. HALL, P. A. JENKINS, A. L. J. RAUM,
J. Appl. Chem., 1957, 7, 689-700.
- 122 A. J. ROJAS, R. J. J. WILLIAMS,
J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23, 2083-88.
- 123 K. B. BRADLEY, A. J. DIETZLER,
Dow Chem. report.
- 124 A.M. PARTANSKI,
J. Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Prep., 1967, 27, 115-24.
- 125 G. CASIRAGHI, G. CASNATI, A. POCHINI, G. PUGLIA,
Synthesis, 1981, 143-6.
- 126 C. M. CHEN, S. L. CHEN,
Forest Products J., 1988, 38, 49-52.

